

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 28. August 1936



# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF-Gießen: Beiträge zur Chemie des Titans. I. 1. Darstellung eines Titanitridchlorids $\text{TiNCl} \cdot \text{TiCl}_4$ . Mit 1 Figur im Text. (2. Juli 1936.)	193
LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF-Gießen: Beiträge zur Chemie des Titans. II. 2. Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Titanetetrachlorid unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen. (2. Juli 1936.)	200
LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF-Gießen: Beiträge zur Chemie des Titans. III. 3. Über die Bildung von Titanidjodid aus Titanetetrachlorid und Kaliumjodid und Versuche, es in Titanjodoform überzuführen. (2. Juli 1936.)	204
LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF-Gießen: Absorptionsspektren von Lösungen des Jods in $\text{CCl}_4$ , $\text{TiCl}_4$ und $\text{SnCl}_4$ . Mit 2 Figuren im Text. (2. Juli 1936.)	209
GUSTAV F. HÜTTIG und KURT NEUMANN-Prag: Die sorptiven Fähigkeiten der aktiven Zustände, welche im Verlaufe der Entwässerung des Nadeleisenerzes durchschritten werden. [Aktive Oxyde. 100. Mitteilung.] Mit 10 Figuren im Text. (24. Juni 1936.)	213
ROBERT KLEMENT-Frankfurt a. M.: Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. I. Basische Magnesiumphosphate. Mit 4 Figuren im Text. (23. Juli 1936.)	232
ERNST JÄNECKE und WILLI MÜHLHÄUSSER-Heidelberg: Das reziproke Salzpaar $(\text{K}_2-\text{Ca})(\text{Cl}_2-\text{SO}_4)$ . Mit 4 Figuren im Text. (3. Juli 1936.)	241
ELLEN GLEDITSCH und TH. F. EGIDIUS-Oslo-Blindern: Mercurosalze und deren Amidverbindungen. (Zweite Mitteilung.) (23. Juli 1936.)	249
N. A. PUŠIN und R. D. ŽIVADINOVIĆ-Beograd (Jugoslavien): Über ein basisches Galliumnitrat. (1. Juli 1936.)	255
WILHELM BILTZ und JOACHIM LAAR-Hannover u. Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 67. Tensionsanalyse der höheren Palladiumsulfide. Mit 2 Figuren im Text. (8. Juli 1936.)	257
WILHELM BILTZ und FRIEDEL WIECHMANN-Hannover u. Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 68. Zum System Mangan/Schwefel: Abbau und Synthese des Hauerits ( $\text{MnS}_2$ ). (8. Juli 1936.)	268
WILHELM BILTZ-Hannover u. Göttingen: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 69. Über das System Nickelmonosulfid/Nickeldisulfid/Schwefel. Kapitel I: Tensionsanalyse des Systems $\text{NiS}/\text{NiS}_2/\text{S}$ ; ADOLF VOIGT und KARL MEISEL. Kapitel II: Umwandlungsvorgänge in festen Nickelsulfiden; FRIEDRICH WEIBKE, PAUL EHRLICH und KARL MEISEL. Mit 8 Figuren im Text. (8. Juli 1936.)	275
JULIUS MEYER und MARGARETE KAWCZYK-Breslau: Zur Kenntnis des Rhodiumchlorids $\text{RhCl}_3$ . (15. Juli 1936.)	297
Tabelle der stabilen Isotope für 1936. (23. Juli 1936.)	301

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- G. WIEHAGE, F. WEIBKE und W. BILTZ: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 70. Über das Vereinigungsvermögen von Palladium und Phosphor. Mit röntgenographischen Beiträgen von K. MEISEL und Tensionsmessungen von F. WIECHMANN. (24. Juli 1936.)
- F. W. WRIGGE und W. BILTZ: Über den Molekularzustand von rotem Rheniumchlorid in Lösung. (29. Juli 1936.)
- P. LAL und P. B. GANGULY: Die Reduktion von Ferrisalzen durch organische Säuren. (30. Juli 1936.)
- A. KURTENACKER und K. MATEJKA: Über höhere Polythionate. II. Mitteilung. (30. Juli 1936.)
- G. TAMMANN und H. WARRENTROP: Der Einfluß von Spalten und Rissen bei der Korrosion des Eisens. (30. Juli 1936.)
- P. NYLÉN: Über eine spontane Umlagerung der Unterphosphorsäure. (1. August 1936.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 228, Heft 3

28. August 1936

## Beiträge zur Chemie des Titans. I.

### I. Darstellung eines Titanitridchlorids $\text{TiNCl} \cdot \text{TiCl}_4$

Von LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF<sup>1)</sup>

Mit einer Figur im Text

Die Halogenabkömmlinge des Titanitrids waren bisher kaum Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses. Allein das Titanitridbromid wurde von RUFF und EISNER<sup>2)</sup> durch Auslaugen von Titan-tetrabromidammoniak mit flüssigem Ammoniak in reinem Zustand gewonnen. Bei Anwendung desselben Verfahrens auf Titan-tetrachlorid erhielten die genannten Autoren eine schmutzig-grüne Substanz, die nach der Analyse nur zu etwa 80% aus  $\text{TiNCl}$  bestand.

RUDGE und ARNALL<sup>3)</sup> versuchten das Titanitridchlorid durch Anlagerung von Chlor an Titanitrid darzustellen, erhielten aber infolge minimaler Feuchtigkeitsmengen nur ein schön kristallisierendes Oxychlorid.

Nach dem negativen Ausfall dieser Versuche schienen uns die Möglichkeiten, reines Titanitridchlorid auf chemisch-präparativem Wege zu gewinnen, erschöpft. Aussichtsreicher erschien ein schon von STRUTT<sup>4)</sup> beschriebener Weg, durch Einwirkung von aktivem Stickstoff auf Titan-tetrachlorid das gewünschte Produkt zu erhalten. Dieser Forscher ließ aktiven Stickstoff über nicht elektrisiertes Tetrachlorid streichen und erhielt „an abundant white deposit. This yields ammonia when boiled with potash . . . and appears to be a compound of titanium, chlorine and nitrogen.“

JEVONS<sup>5)</sup>, der die Reaktion spektroskopisch untersuchte, fand nur Banden, die dem Titan und dem Tetrachlorid zukamen, aber keine Anzeichen einer Stickstoffverbindung, obwohl der gebildete weiße Niederschlag Stickstoff enthielt.

<sup>1)</sup> Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Gießen.

<sup>2)</sup> O. RUFF u. F. EISNER, Ber. 41 (1908), 2259.

<sup>3)</sup> E. RUDGE u. F. ARNALL, Journ. Soc. chem. Ind., Transactions 47 (1928), 376.

<sup>4)</sup> I. STRUTT (Lord RAYLEIGH), Proc. Roy. Soc. (A) 88 (1913), 539.

<sup>5)</sup> W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. (A) 89 (1913), 187.



Unsere Versuche unterscheiden sich von denen STRUTT's dadurch, daß in ihnen sowohl der Stickstoff als auch das Titan-tetrachlorid der stillen Entladung unterworfen wurden. Es ist zu erwarten, daß die Tetrachloridmolekel durch die Entladung in Chlor und Titan oder ein niederwertiges Titanchlorid zerschlagen wird, und daß hierauf diese Bruchstücke mit dem aktivierten Stickstoff reagieren. Dabei kann Bildung eines Nitrids, Azids oder eines Nitridchlorids einerseits und Chlorstickstoffs andererseits eintreten. Die Entstehung letzterer Verbindung ist allerdings nach den Untersuchungen von NOYES<sup>1)</sup> wenig wahrscheinlich. Wir stellten uns nun zur Aufgabe, auf chemischem Wege die Natur des Reaktionsproduktes zu ergründen.

#### Experimenteller Teil

Zur Aktivierung des Stickstoffs wurde ein Entladungsapparat in der von BECKER und von FROMANDI<sup>2)</sup> beschriebenen Form benutzt. Das zu den Versuchen verwandte Titan-tetrachlorid mußte absolut rein sein, da sonst quantitative Untersuchungen bei den geringen Ausbeuten keine Aussicht auf Erfolg gehabt hätten. Vor allem mußte es frei von Oxychloriden sein, da diese unter dem Einfluß der Entladung Sauerstoff abgeben können, der die Ausbeute an aktiven Stickstoff erheblich drückt (STRUTT<sup>3)</sup>).

Letztere war bei den geringen Spannungen, mit denen wir arbeiteten, an sich schon sehr gering. Sämtliche Gefäße, mit denen das Tetrachlorid in Berührung kam, wurden in der Hitze im Hochvakuum entgast. Das Einfüllen geschah durch Gummischläuche, die vorher besonders getrocknet worden waren. Hähne wurden nach Möglichkeit vermieden, da sie sich leicht verstopften und undicht wurden, Schliffe wurden nur halb gefettet. Als Hahnfett erwies sich ein nach GUYE und FLUSS<sup>4)</sup> hergestelltes Präparat als ziemlich widerstandsfähig. Die Reinigung des Tetrachlorids geschah nach BILLY<sup>5)</sup>; nach der Abtrennung der Kohlenstoffverbindungen wurde nochmals unter vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit fraktioniert destilliert. Das so erhaltene Titanchlorid war vollkommen farblos und klar. Ein einfaches Mittel, sich von der Abwesenheit störender Kohlenstoffverbindungen zu überzeugen, lernten wir kennen, als wir Gelegenheit hatten, aus Kaliumjodid durch heißes Titan-tetrachlorid freigemachtes Jod maßanalytisch zu bestimmen. Wir bemerkten alsdann nach Verschwinden sämtlichen Jods noch einen starken jodoformähnlichen Geruch. Das Reaktionsprodukt aus Titan-tetrachlorid und Kaliumjodid wurde nach der Zersetzung mit

<sup>1)</sup> A. NOYES, Journ. Am. chem. Soc. **43** (1921), 1774.

<sup>2)</sup> G. FROMANDI, Kolloidchem. Beih. **27** (1928), 215.

<sup>3)</sup> I. STRUTT (Lord RAYLEIGH), l. c.

<sup>4)</sup> PH. GUYE u. A. FLUSS, Z. anorg. Chem. **64** (1909), 22; Journ. chim. physique **6** (1908), 732; Ann. chim. phys. 7. Serie **15** (1897), 15.

<sup>5)</sup> MAUR. BILLY, Ann. chim. 9. Serie, **16** (1921), 6.



Wasser filtriert und das intensiv riechende Filter mit Äther ausgezogen. Nach Schütteln mit Thiosulfatlösung zur Entfernung des Jods wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abgedunstet. Wir erhielten so einige Milligramme oktaedrischer, zweigförmig angeordneter Kristalle von gelber Farbe. Sie waren leicht sublimierbar, in Wasser schwer löslich und gaben mit Silbernitrat einen weißgelben Niederschlag. Die Jodoformproben nach DENIGÈS<sup>1)</sup> mit Dimethylanilin und nach LUSTGARTEN<sup>2)</sup> mit Phenol-Alkali fielen beide stark positiv aus. Eine Umkristallisation war wegen der geringen Menge nicht möglich, daher Schmelzpunkt  $94^\circ$  statt  $119^\circ$ . Da das verwendete Titantetrachlorid nicht rein war, ist anzunehmen, daß das Jodoform sich irgendwie aus den Kohlenstoffverbindungen gebildet hat. Reines Titantetrachlorid gab diese Reaktion nicht. Wir stellten fest, daß es nur nötig ist, die unreine Verbindung mit Jod einige Stunden auf  $100^\circ$  zu erhitzen, um die Reaktion zu erhalten. Da Jodoform einen sehr intensiven Geruch besitzt, ist diese Probe sehr geeignet, die Reinheit von Titantetrachlorid in bezug auf Abwesenheit von Kohlenstoffverbindungen zu prüfen, sofern man voraussetzen darf, daß die zur Jodoformbildung führenden Anteile typische Begleiter der vorkommenden Kohlenstoffverbindungen sind.

Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen. Er mußte vor der Aktivierung vollständig von Sauerstoff und Kohlendioxyd befreit werden, da schon Spuren von Sauerstoff die Ausbeute an aktivem Stickstoff herabsetzen und infolge der leichten Aktivierbarkeit des Sauerstoffs zur Bildung von Nebenprodukten Anlaß geben. Diese Tatsache, auf die schon MULLIKEN<sup>3)</sup> hinweist, erschwerte die vorliegende Arbeit sehr. Das Bruchstück der Titantetrachloridmolekel, das aus der Entladung hervorgeht, neigt weit mehr dazu, sich mit den Spuren aktivierten Sauerstoffs als mit dem auch nur in geringer Konzentration vorhandenen Stickstoff zu verbinden. Da die erhaltenen Ausbeuten an stickstoffhaltigem Produkt nur Milligramme betrugen und Sauerstoffspuren entweder infolge ungenügender Reinigung des Stickstoffs oder durch geringfügige Undichtigkeiten der unter Vakuum stehenden Apparatur oft zugegen waren, gelang es nur mit großer Mühe, ein sauerstofffreies Endprodukt zu erhalten. Eine Stickstoffreinigungsanlage nach KAUTSKY-THIELE<sup>4)</sup> stand leider nicht zur Verfügung. Es wurde die in Fig. 1 dargestellte und beschriebene Versuchsanordnung benutzt.

Vor Eintritt in das Entladungsgefäß *E* wurde der Stickstoff durch eine Sauerstoff- und Kohlensäureabsorptionsanlage *A*, dann über glühendes Kupfer *M*

<sup>1)</sup> DENIGÈS, Journ. pharm Anvers, vgl. auch ROSENTHALER, Nachw. org. Verb. 19, 458.

<sup>2)</sup> S. LUSTGARTEN, Monatsh. 3, 717.

<sup>3)</sup> R. MULLIKEN, Phys. Rev. (2) 25 (1925), 259.

<sup>4)</sup> H. KAUTSKY u. H. THIELE, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 342.



und schließlich durch eine, aus Waschflaschen mit Schwefelsäure und Röhren mit Phosphorpentoxyd bestehende Trocknungsanlage geleitet (*T*).

Um sicher zu sein, daß das Gas frei von Sauerstoff war, mußte eine Kontrolle (*J*) eingeschaltet werden, bestehend aus einem reversiblen farbigen Indikator, dessen Farbe bei Anwesenheit von Sauerstoff umschlägt und bei Abwesenheit sein ursprüngliches Aussehen wiedererhält. Schwefelsaure Indigolösung nach KABRHEL<sup>1)</sup> bewährte sich recht gut. Dann strömte der Stickstoff durch ein nach Art eines Phosphorpentoxydrohres angefertigtes Gefäß *a*, in das man durch die in der Mitte befindliche Anschmelzung das Titantetrachlorid zwecks Mitführung seines Dampfes mit dem Gasstrom einfüllen konnte. Das

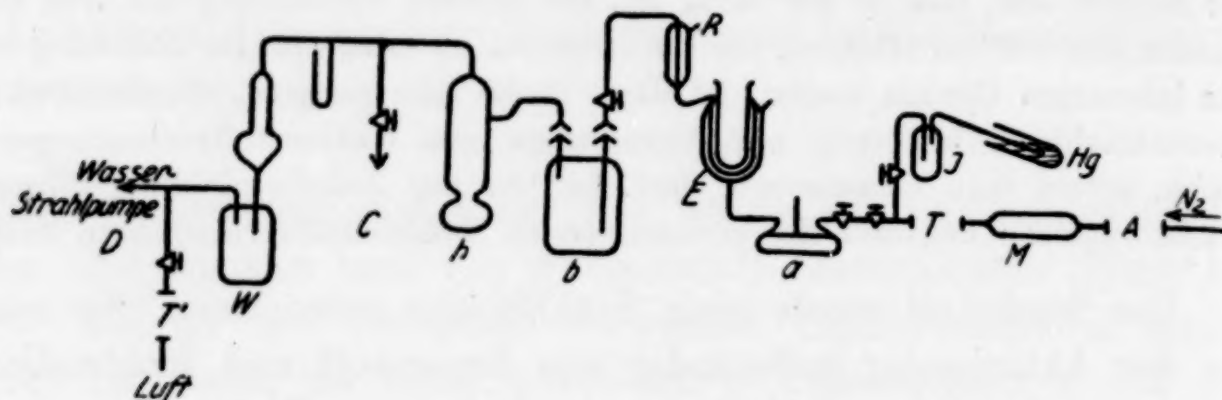


Fig. 1. Vorrichtung zur Einwirkung elektrisch aktivierten Stickstoffes auf elektrisch aktiviertes Titantetrachlorid

Rohr war an den Entladungsapparat (*E*) angeschmolzen. Durch dessen Mantelrohr konnte von einer Turbine heißes Wasser oder mittels Kohlendioxyd tiefgekühlter Alkohol gepumpt werden; es war ferner möglich, die Temperatur der Wand des Entladungsgefäßes mit einem Thermoelement zu messen. Auf den Apparat war zur Kondensation nicht umgesetzten Titanchlorids ein Rückflußkühler (*R*) aufgesetzt. Es folgte eine Waschflasche *b*, in der mitgerissenes Titantetrachlorid kondensiert wurde, das sonst in der Nähe der Wasserstrahlpumpe zu Verstopfungen Anlaß gab. Auch wurde hier von der Pumpe her eindringender Wasserdampf ausgefroren. Dann waren angeschlossen: Quecksilberpumpe *h* mit Ölpumpe im Nebenschluß *C* (als Vorvakuum), Calciumchloridrohr, Woulfe'sche Flasche *W* mit Wasserstrahlpumpe. Durch eine Nebenleitung *D* konnte nach Abschalten des Vakuums Luft einströmen, die durch die Trocknungsanlage *T* getrocknet wurde. Die Apparatur bestand ganz aus Glas, die einzelnen Teile waren meist mit Schliffen verbunden, teils auch verblasen.

#### Ausführung des Versuchs:

Der Entladungsraum wurde unter der Mitwirkung der stillen Entladung im Hochvakuum einer Quecksilber- und Ölpumpe entgast, während er von heißem Wasser umflossen wurde. Die Glasrohrleitungen wurden dabei mit der freien Flamme erhitzt. Das Auspumpen wurde 1—2 Tage fortgesetzt, dann mit der Einleitung reinen

<sup>1)</sup> G. KABRHEL, Arch. Hyg. 58 (1906), 327; Zbl. Bakteriол., Abt. I, 25 (1899), 555.



Stickstoffs begonnen. Nach Einfüllen des Titanchlorids ließen wir kalten Alkohol ( $0^\circ$  bis  $-10^\circ \text{C}$ ) durch Rückfluß- und Entladungsapparat laufen und kühlten das Ausfriergefäß auf  $-30^\circ$  bis  $-40^\circ$ . Im Wasserstrahlpumpenvakuum (bei 25 mm Hg) und bei langsamen Durchströmen von Stickstoff wurden mit 4500 Volt die Entladungen hervorgerufen. Es bildete sich langsam ein grüner bis gelber Beschlag, der fest an der Wand haftete, zum Teil auch von dem herabfließenden Titan-tetrachlorid mit grüner Farbe gelöst wurde. Nachdem alles Titan-tetrachlorid in das Ausfriergefäß destilliert war, wurde dieses abgenommen, und das Reaktionsprodukt von adsorbiertem Titan-tetrachlorid im Hochvakuum bei  $50^\circ$  1—3 Tage lang, je nach der Ausbeute, befreit. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Das Produkt ist äußerst hygroskopisch und sauerstoffempfindlich. Wird es mit Natronlauge destilliert, so gibt das Destillat mit NESSLER's Reagens versetzt die für Anwesenheit von Ammoniak charakteristische Reaktion. Ferner enthält es Chlor. Infolge seiner Löslichkeit kann es nicht aus wesentlichen Mengen Nitrid oder Azid bestehen. Es erscheint die Bildung eines Nitridchlorids wahrscheinlich, zumal das Reaktionsprodukt der von RUFF und EISNER<sup>1)</sup> beschriebenen Substanz in der Farbe ähnelt.

Die quantitative Bestimmung der Komponenten mußte als Mikroanalyse ausgeführt werden, da die Herstellung größerer Mengen nicht gelang. Da es nicht möglich war, das Reaktionsprodukt unter Luftabschluß von der Gefäßwand zu entfernen, wurde es im Apparat durch reinste Salpetersäure zersetzt. Vor der Analyse wurde filtriert, um etwa gebildetes Nitrid und noch von der Entladung herrührendes zerstäubtes Glas<sup>2)</sup> zu entfernen. Das Titan wurde kolorimetrisch in einem König-Martens-Spektralphotometer bestimmt<sup>3)</sup>, das durch Absorptionsmessungen an wäßrigen, wasserstoffsuperoxydhaltigen Titanchloridlösungen von bestimmtem Titangehalt geeicht worden war. Die Schichtdicke betrug nur 2 cm, da nur begrenzte Flüssigkeitsmengen zur Verfügung standen. Diese Art der Analyse brachte allerdings verhältnismäßig große Fehler mit sich: im grünen Gebiet 2—3%, im violetten wesentlich mehr. Immerhin waren sie klein genug, um die Entscheidung zwischen zwei möglichen Formeln sicher treffen zu können.

<sup>1)</sup> O. RUFF u. F. EISNER, l. c.

<sup>2)</sup> G. FROMANDI, l. c.

<sup>3)</sup> K. SCHAUM, L. HOCK u. W. DANNEFELSER, Z. wiss. Photogr. 27 (1929), 145.

Das Chlor wurde durch Mikrotitration mit Kaliumchromat als Indikator bestimmt.

Der Stickstoffgehalt wurde nach EMICH<sup>1)</sup> ermittelt. Für das vorgeschriebene Platinrohr des Destillationsgefäßes diente ein Glasrohr, das mit Kollodium ausgegossen war, um den Alkaligehalt des Glases unwirksam zu machen. Die geringfügige alkalische Reaktion wurde, soweit überhaupt vorhanden, zur Sicherheit vor und nach dem Hauptversuch bestimmt und in Abzug gebracht. Titriert wurde nach MYLIUS-FÖRSTER<sup>2)</sup> mit Jodeosin und n/100-Salzsäure und Natronlauge.

Analyse des wasserlöslichen Anteils:

Chlor:	11,88 cm <sup>3</sup> n/50-AgNO <sub>3</sub> = 8,42 mg Cl
Stickstoff:	0,738 cm <sup>3</sup> n/100 HCl = 0,62 mg N
Titan:	= 3,4 mg Ti.

Hieraus ergibt sich, daß in der Lösung  $8,42 + 0,62 + 3,4 = 12,44$  mg der aus Titan, Stickstoff und Chlor bestehenden Verbindung enthalten waren.

Aus den genauen Bestimmungen des Stickstoffs und des Chlors folgt für das Atomverhältnis

$$\text{N} : \text{Cl} = (0,62 : 14) : (8,42 : 35,5) = 1 : 5,3.$$

Es muß sich also um eine Verbindung  $\text{Ti}_x\text{NCl}_5$ , wahrscheinlich  $\text{TiNCl} \cdot \text{TiCl}_4$  handeln, wofür auch eine Gegenüberstellung der berechneten Werte mit den Ergebnissen spricht:

Berechnet:	Gefunden:
N 4,78%	4,99%
Cl 61,76	67,7
Ti 27,2	34,0

Da der Titangehalt ungenau ist, müssen auch die Prozentgehalte der anderen Komponenten ungenau sein. Die Neigung der Titanverbindungen zu Additionen ist bekannt: für das Vorliegen einer Additionsverbindung spricht auch die leichte Zersetzlichkeit des erhaltenen Produktes in der Wärme. (Etwa bei 80° im Vakuum unterhalb 1 mm Hg gegenüber 300° oder noch mehr im Falle des  $\text{TiNCl}$  nach RUFF<sup>3)</sup>). Der Stickstoffgehalt blieb bei sämtlichen Entladungen unter 5%, während er für  $\text{TiNCl}$  über 14% erreichen müßte. Aus diesen Tatsachen und aus dem Verhältnis  $\text{N} : \text{Cl} = 1 : 5$  kann wohl mit Sicherheit geschlossen werden, daß sich unter dem Einfluß der stillen Entladung auf ein Gemisch von Titanetetrachlorid und Stick-

<sup>1)</sup> F. EMICH, Lehrb. d. Mikrochem. 1911, II.

<sup>2)</sup> F. MYLIUS u. F. FÖRSTER, Ber. 24 (1891), 1482.

<sup>3)</sup> O. RUFF u. F. EISNER, l. c.



stoff das bisher noch nicht dargestellte  $\text{TiNCl} \cdot \text{TiCl}_4$  bildet. Nebenbei entsteht Titannitrid in kleinen Mengen (1%), das den wasserunlöslichen Teil des Reaktionsproduktes darstellt. Es wurde quantitativ bestimmt, indem durch Kochen mit Natronlauge Ammoniak freigemacht und mit n/100-Salzsäure ( $0,141 \text{ cm}^3$ ) titriert wurde. Verbraucht wurden  $0,141 \text{ cm}^3$  n/100-HCl, was 0,09 mg Titannitrid entspricht. Es gelang nicht, das Nitridchlorid in reinem Zustande in größerer Menge herzustellen, da bei längerer Versuchsdauer ein Eindringen geringfügiger Mengen Luft oder Feuchtigkeit nicht zu vermeiden war. Bedenkt man andererseits, daß der Nachweis auf derartigem Wege entstehender Verbindungen sehr oft überhaupt nur auf spektroskopischem Wege versucht werden konnte, so erscheint die Darstellung einer kleinen, der chemischen Analyse zugänglichen Menge demgegenüber doch als ein Gewinn.

**Gießen**, Physikalisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1936.

## Beiträge zur Chemie des Titans. II.

**2. Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Titan-tetrachlorid unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen**Von LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF<sup>1)</sup>

Bei der Darstellung des Titan-nitridchlorides,  $\text{TiNCl} \cdot \text{TiCl}_4$  aus Titan-tetrachlorid und Stickstoff unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen<sup>2)</sup> hatte sich gezeigt, daß bei dieser Reaktion durch Anwesenheit von Spuren Sauerstoffs leicht sauerstoffhaltige Titanverbindungen erhalten werden. Wurde der zu den oben erwähnten Versuchen benutzte Stickstoff, der einer Stahlflasche entnommen wurde, zwar sorgfältig getrocknet, aber nicht von Sauerstoff befreit, so bildete sich im Entladungsrohr ein reichlicher weißgelber Beschlag, in dem kein Stickstoff, sondern nur Chlor und Titan durch die Analyse nachweisbar waren; es handelte sich demnach um ein Oxychlorid.

Einmal gelang es, aus dem Entladungsgefäß gelb- bis bronzefarbene, rosettenförmig angeordnete Spieße zu sublimieren, die sich an der Luft sehr rasch zersetzten. Sie waren im Vakuum leicht weiter sublimierbar und ähnelten in ihrem Verhalten und Aussehen dem von RUDGE und ARNALL<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf Titan-nitrid in Gegenwart von Feuchtigkeit hergestellten Oxychlorid  $3\text{TiCl}_4 \cdot \text{TiO}_2$ . Die Kristallspieße zeigten auch die Eigenschaft, bei der Zersetzung ihre ursprüngliche Gestalt zu behalten. Als Ergebnis der pseudomorphen Umwandlung blieb ein Skelett von Titandioxyd übrig. Ein Vergleich der Photographien der von uns und von RUDGE gefundenen Kristalle erwies die Identität beider Körper.

Bei der außerordentlichen Ähnlichkeit der charakteristischen Gestalt und der Reaktionen der von RUDGE und ARNALL<sup>4)</sup> beschriebenen Substanz mit den von uns dargestellten Kristallen konnte auf eine Analyse der nur sehr schwer und spärlich zu erhaltenden

<sup>1)</sup> Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Gießen.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **228**, (1936), 193.

<sup>3)</sup> E. RUDGE u. F. ARNALL, Journ. Soc. chem. Ind., Transactions **47** (1928), 376.

<sup>4)</sup> E. RUDGE u. F. ARNALL,  $3\text{TiCl}_4 \cdot \text{TiO}_2$ , l. c.



Kristalle verzichtet werden. Es wurden nun systematische Untersuchungen unternommen, um festzustellen, ob auch andere reine Oxychloride aus Titan-tetrachlorid und sauerstoffhaltigem Stickstoff oder Sauerstoff selbst unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen hergestellt werden können. Bisher lag nur eine spektroskopische Arbeit von FOWLER<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Sauerstoff auf Titan-tetrachlorid unter dem Einfluß der Entladung vor. Das bei der Mehrzahl unserer Versuche erhaltene Entladungsprodukt war schuppig und nicht kristallin. Die am unteren Ende der Innenelektrode befindliche Substanz sah braun, die Hauptmenge weiß bis gelb aus. Gelegentlich fand sich noch ein kanariengelbes Produkt. Die Bildung der verschiedenen Stoffe hängt wahrscheinlich von der Konzentration des Titan-tetrachlorids und von der elektrischen Dichte ab und ist von der Sauerstoffkonzentration weitgehend unabhängig.

Die quantitativen Analysen des unter wechselnden Versuchsbedingungen erhaltenen gelben Produktes ergaben Titangehalte zwischen 38,0 und 36,6% und Chlorgehalte zwischen 49,4 und 48,1%. Das Atomverhältnis Ti:Cl schwankte zwischen 0,56 und 0,58. Die Analysenwerte stimmten mit keinem der bisher beschriebenen Oxychloride<sup>2)</sup> überein. Trotz der bemerkenswerten Konstanz der Analyseergebnisse fiel es aus strukturellen Gründen schwer, die Bildung eines neuen Oxychlorides  $\text{Ti}_3\text{O}_3\text{Cl}_5$  anzunehmen, dem die Analysenwerte etwa entsprechen würden. Eher war an die Entstehung eines Gemisches von Oxychloriden zu denken. Wir versuchten daher, das gelbe Produkt durch Sublimation zu zerlegen, erhielten dabei aber nur Titan-tetrachlorid und mehr oder weniger flüchtige Oxychloride, ferner als Rückstand Titandioxyd. Handelt es sich nun um ein Gemisch schon bekannter Oxychloride, so erhebt sich die Frage, welche Oxychloride darin enthalten sind. Die bereits beschriebenen Oxychloride  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiOCl}_2$  und  $3\text{TiCl}_4 \cdot \text{TiO}_2$  können sämtlich als Additionsverbindungen von Titan-tetrachlorid und Titandioxyd aufgefaßt werden, was für das von FRIEDEL-GUÉRIN<sup>3)</sup> beschriebene Oxychlorid  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  hingegen nicht zutrifft. Man kann daher vermuten, daß die vorliegenden Reaktionsprodukte entweder auch Gemische von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiO}_2$  darstellen, oder Mischungen wie

<sup>1)</sup> A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. A 79, 509.

<sup>2)</sup> L. TROOST u. R. HAUTEFEUILLE,  $\text{Ti}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$ . Compt. rend. 73, 570; R. ABEGG (l. c., S. 431) benutzt jedoch die Formel  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ , die wir für unsere Erörterungen übernommen haben.

<sup>3)</sup> C. FRIEDEL u. I. GUÉRIN,  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Compt. rend. 82, 509.

$\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{TiCl}_4$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{TiOCl}_2$ , so daß unter den gemachten Voraussetzungen derartige Systeme von Oxydchloridgemischen als möglich angenommen werden können<sup>1)</sup>.

Um zu entscheiden, welchen dieser Systeme die jeweils gebildeten Produkte angehören, liegt es nahe, für die in Betracht gezogenen Fälle jeweils 1 Diagramm zu zeichnen, indem auf der Abszisse die Mischungsverhältnisse der Komponenten, auf der Ordinate die zugehörigen prozentischen Gehalte an Titan und an Chlor aufgetragen werden, wobei sich je 2 gerade Linien ergeben.

Liegt zum Beispiel ein Gemisch von Titanetetrachlorid und Titandioxyd vor, so sucht man auf der Geraden für Titan den der Analyse entsprechenden Titangehalt auf, ermittelt hieraus die Zusammensetzung des Gemisches und vergleicht zur Kontrolle den auf der Geraden für Chlor liegenden entsprechenden Wert mit dem analytisch bestimmten. Decken sich diese verglichenen Werte, so trifft die gemachte Annahme zu, daß es sich um ein bestimmtes Gemisch aus den beiden Komponenten handelt, decken sie sich nicht, so wiederholt man den Vergleich an einem der übrigen Diagramme, um so herauszufinden, welche Komponenten an der Zusammensetzung des Gemisches als beteiligt anzusehen sind. Es hat sich herausgestellt, daß die erhaltenen Reaktionsprodukte, nämlich das braune Pulver einerseits, das weißgelbe andererseits, sich einordnen lassen in das System  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{TiOCl}_2$  bzw.  $\text{TiCl}_4 + \text{TiO}_2$ . Genauere Ergebnisse liefert eine analytische Rechnung:

Ein Gemisch von  $x\%$  des Oxychlorids A mit dem Titangehalt  $\text{Ti}_A$  und  $(100 - x)\%$  des Oxychlorids B mit dem Titangehalt  $\text{Ti}_B$  enthält insgesamt  $y\%$  Titan, wobei

$$y = \frac{x \text{Ti}_A + (100 - x) \text{Ti}_B}{100},$$

d. h.

$$y = \frac{x(\text{Ti}_A - \text{Ti}_B)}{100} + \text{Ti}_B \quad (\text{I})$$

ist. Für Chlor ( $y'\%$ ) ergibt sich entsprechend:

$$y' = \frac{x(\text{Cl}_A - \text{Cl}_B)}{100} + \text{Cl}_B \quad (\text{II})$$

Wird aus Gleichung (I)  $x$  eingesetzt in (II), so ergibt sich:

$$y' = (y - \text{Ti}_B) \cdot \frac{\text{Cl}_A + \text{Cl}_B}{\text{Ti}_A - \text{Ti}_B} + \text{Cl}_B.$$

<sup>1)</sup> M. BILLY,  $\text{TiOCl}_2$ . I. c. (I. Mitteilung).



Aus dieser Gleichung läßt sich aus einem gefundenen Wert für Titan ( $y$ ) ein für ein vorgegebenes Oxychloridsystem geltender Chlorwert ( $y'$ ) berechnen, der mit dem Analysenergebnisse zu vergleichen ist.

Aus der folgenden Tabelle ersieht man, daß die gelben Produkte dem System  $\text{TiO}_2 + \text{TiCl}_4$  angehören, und die verhältnismäßige Konstanz der Ergebnisse (sie könnten zwischen 60% Titan des Titandioxyds und 25% des Titanetetrachlorids schwanken) macht es nicht unwahrscheinlich, daß es sich vielleicht um eine Mischung von  $\text{TiOCl}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$  handelt. ( $\text{TiOCl}_2$ : 35,5% Ti, 52,6% Cl;  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ : 44,6% Ti, 33,0% Cl.)

Gefunden:		Chlorgehalt berechnet für Mischungen aus:	
Ti	Cl	$\text{TiO}_2 + \text{TiCl}_4$	$\text{TiOCl}_2 + \text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$
37,4	48,9	48,7	50,2
37,9	48,4	47,5	49,4
37,5	48,1	48,4	50,0
36,6	48,9	50,3	51,2
38,0	48,2	47,2	49,3
37,5	48,4	48,4	50,0

Das braune Produkt hingegen fügt sich in dieses Schema nicht ein, jedoch läßt es sich als ein Gemisch aus  $\text{TiOCl}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  auffassen:

Gefunden:		Chlorgehalt berechnet für Mischungen aus:	
Ti	Cl	$\text{TiO}_2 + \text{TiCl}_4$	$\text{TiOCl}_2 + \text{Ti}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$
36,7	51,3	50,1	51,0
37,8	52,3	47,7	49,5

Das kanariengelbe Produkt wurde nicht näher untersucht. Es enthält gegen 42% Titan und gibt etwa 1% freies Chlor ab, wenn es in Kaliumjodidlösung eingebracht wird. Entladungen mit reinem Sauerstoff gaben dieselben Produkte, nur mit etwas größerer Ausbeute.

**Gießen,** Physikalisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1936.

## Beiträge zur Chemie des Titans. III.

**3. Über die Bildung von Titandijodid aus Titan-tetrachlorid und Kaliumjodid und Versuche, es in Titanjodoform überzuführen**VON LOTHAR HOCK UND WERNER KNAUFF<sup>1)</sup>

Bei Untersuchungen über die Einwirkung von Stickstoff auf Titan-tetrachlorid unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen<sup>2)</sup> versuchten wir, hierbei etwa entstehendes Chlor nachzuweisen. In diesem Zusammenhang machten wir die überraschende Feststellung, daß reinstes Titan-tetrachlorid, in einer Jodkaliumlösung zersetzt, in merklicher Menge Jod abscheidet. Zersetzte man hingegen Titan-tetrachlorid mit einer genügenden Menge Wasser im geschlossenen Gefäß und fügte erst hierauf Kaliumjodid zu, so wurden nur Bruchteile der vorher gefundenen Jodmenge frei. Da diese Jodmengen, wie durch weitere Versuche festgestellt wurde, auch nicht allein von der Oxydation der aus dem Kaliumjodid freigemachten Jodwasserstoffsäure durch den Luftsauerstoff herrühren konnten, war eine bisher unbekannte Reaktion zwischen Titan-tetrachlorid und Kaliumjodid als Ursache für ihre Abscheidung wahrscheinlich.

Wir ließen zur Aufklärung dieser Reaktion Titan-tetrachlorid auf reines, vollkommen trockenes Jodkalium unter Feuchtigkeitsabschluß einwirken und fanden auch hierbei schon in der Kälte reichliche Jodabscheidungen.

Zur Erklärung des Versuchs empfahl sich zunächst, in Anlehnung an eine in ABEGG's Handbuch<sup>3)</sup> ohne Angabe des Autors beschriebene Reaktion von Siliziumtetrachlorid mit Kaliumjodid, die Annahme, daß sich das zunächst aus Titan-tetrachlorid und Kaliumjodid bildende Titan-tetrajodid zum Teil in Titan und Jod spaltet.

Es konnte aber auch mit einer Dissoziation von Titan-tetrachlorid unter Abspaltung von Chlor gerechnet werden, wobei durch

<sup>1)</sup> Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Gießen.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 193.

<sup>3)</sup> R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. III, 2. Aufl. (1909), 315.



die beginnende Reaktion des Chlors mit Kaliumjodid ein weiterer Fortschritt der Dissoziation hervorgerufen wurde.

Es konnte ferner das gebildete Titantetrajodid durch den Luft-sauerstoff zu Titandioxyd und Jod teilweise oxydiert werden.

Weiterhin war noch eine Spaltung des durch die Reaktion zwischen Titantetrachlorid und Kaliumjodid gebildeten Titantetrajodids in ein Tri- oder Dijodid möglich.

Die Annahme einer — wenigstens beachtlichen — Dissoziation von Titantetrachlorid schieden wir durch einen qualitativen Versuch aus: Titantetrachlorid wurde im geschlossenen Rohr auf  $450^{\circ}$  erhitzt und dabei noch keine Gelbfärbung des Dampftraumes beobachtet.

Um den Einfluß anwesenden Sauerstoffes festzustellen, erhitzen wir das Gemisch von Titantetrachlorid und Kaliumjodid in einem evakuierten Bombenrohr auf  $140^{\circ}$  im elektrischen Ofen. Wir benutzten zu unseren Versuchen eine in ein zertrümmerbares Glasröhrchen eingeschmolzene, genau gewogene Menge Titantetrachlorid, gaben außerdem in das Einschmelzrohr die 4—5fache Menge Kaliumjodid und erwärmten einige Stunden im Vakuum, um das Kaliumjodid völlig auszutrocknen. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohres wurde das das Titantetrachlorid enthaltende Gefäß zertrümmert und das entstandene Gemisch 7 Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Trotz Abwesenheit von Sauerstoff wurde Jod frei. Die Jodmenge entsprach im Mittel dem Äquivalent von 2,9% des im angewandten Titantetrachlorid enthaltenen Chlors.

Um diese Ergebnisse zu erhärten, erhitzen wir das Gemisch von Titantetrachlorid und trockenem Kaliumjodid 7 Stunden auf  $140^{\circ}$  in einem Strom reiner Kohlensäure oder reinsten Wasserstoffs unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit.

Bei den im Kohlendioxydstrom durchgeführten Versuchen wurden 2,7%, bei den im Wasserstoffstrom durchgeführten Versuchen nur 1,7% des im angewandten Titantetrachlorid enthaltenen Chlors zum Freimachen von Jod aus Kaliumjodid umgesetzt. Bei Zimmertemperatur und in Kohlendioxydatmosphäre betrug die Ausbeute nur 1,2%.

Damit war gezeigt worden, daß die Reaktion grundsätzlich nicht auf einer Oxydation beruhen konnte. Als wir jedoch die Versuche in Gegenwart von Sauerstoff unternahmen, betrugen die freigewordenen Jodmengen unter denselben Bedingungen im Mittel 5,4% des in dem angewandten Titantetrachlorid enthaltenen Chlors, also

nahezu das Doppelte. Dies sprach dafür, daß sich während der Reaktion eine oxydierbare Verbindung gebildet hatte, wobei in erster Linie an das Tri- oder Dijodid des Titans gedacht werden mußte.

Zuerst prüften wir noch die Möglichkeit der Dissoziation des gebildeten Titanjodids in Jod und Titan. Nach Zersetzung des aus Titanetetrachlorid und Kaliumjodid hervorgegangenen Reaktionsgemisches mit Wasser hinterblieb ein geringfügiger schwarzer Rückstand, unlöslich in verdünnten Säuren und beständig an der Luft. Er erwies sich als ein Gemisch von Titan und hydratisiertem Titandioxyd. Er wurde zu Titandioxyd verglüht. Nimmt man an, daß die Gesamtmenge des Titandioxyds durch Oxydation des metallischen Titans entstanden wäre — in Wirklichkeit ist die Titanmenge viel kleiner — so ist die dafür berechnete Menge Jod weitaus kleiner als die durch Analyse gefundene. Dieser Versuch ergab also, daß die Spaltung eines intermediär gebildeten Titanjodids in Titan und Jod, entsprechend der Reaktion zwischen Siliziumtetrachlorid und Kaliumjodid, hier nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Um schließlich zu prüfen, ob bei der Reaktion neben Titanetrajodid niederwertige Titanjodide neben freiem Jod entstehen, laugten wir das Reaktionsgemisch mit absolutem Äther aus, um Jod und Titanetrajodid zu entfernen. Zur Sicherheit erhitzten wir den Extraktionsrückstand im Vakuum bis zur beginnenden Rotglut, wobei sich überschüssiges Titanetetrachlorid, sowie freies Jod und Titanetrajodid verflüchtigen. Nach dem Erkalten wurde das leicht schwarze Produkt unter trockenem Kohlendioxyd sorgfältig gepulvert und der Analyse unterworfen. Es enthielt Kaliumchlorid, Kaliumjodid und eine Titanverbindung.

Die Gesamtanalyse ergab folgende Werte:

Angewandt: 2,9605 g Substanz.

Durch Ausfällung mit Ammoniak gewonnen: 0,1638 g  $\text{TiO}_2$ , entsprechend 0,0982 g Ti.

Die Bestimmung der Halogene erfolgte nebeneinander durch elektrometrische Titration; verbraucht: 207,45 cm<sup>3</sup> n/10- $\text{AgNO}_3$  für Jod, 203,7 cm<sup>3</sup> n/10- $\text{AgNO}_3$  für Chlor.

Gesamtergebnis: 1891 mg Jod, 262,4 mg Chlor, 98,2 mg Titan, d. h. zusammen 2251,6 mg; der Rest von 708,9 mg entfällt mithin auf Kalium. Das gesamte Chlor muß als Kaliumchlorid gebunden sein. 262,4 mg Chlor entsprechen 289,3 mg Kalium. Es bleiben 419,6 mg Kalium, die als Kaliumjodid gebunden sind. Ihnen sind 1362 mg J äquivalent. Die Differenz des Gesamtjods und der im Kaliumjodid festgelegten Jodmenge (= 529 mg) ergibt die Menge des an

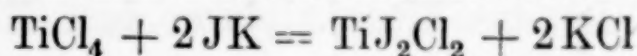


Titan gebundenen Jods. Demnach entsprechen 529 mg J 98,2 mg Ti; hieraus folgt das Atomverhältnis:

$$\text{J} : \text{Ti} = (529 : 126,9) : (98,2 : 47,9) = 2,0 : 1,0.$$

Mithin ist das entstehende Produkt Titandijodid. Diese Resultate wurden durch eine zweite Analyse erhärtet. Durch qualitative Analyse (vgl. Handb. ABEGG) konnte die Abwesenheit von dreiwertigem Titan und die Anwesenheit von zweiwertigem Titan bewiesen werden. Nach DEFACQ und COPAUX<sup>1)</sup> ist bekannt, daß Titandijodid verhältnismäßig leicht zu Titandioxyd und Jod zu oxydieren ist. Daraus erklärt sich die größere Jodausbeute beim Erhitzen von Titantetrachlorid und Kaliumjodid in einer Sauerstoffatmosphäre also leicht durch eine Oxydation des im Verlauf der Reaktion gebildeten Titandijodids.

Es wäre noch denkbar, daß sich durch unvollkommene Reaktion zwischen Kaliumjodid und Titantetrachlorid etwa nach dem Schema:



Chlorojodide bilden. Um ihre Existenz nachzuweisen, wurde das Reaktionsprodukt aus Titantetrachlorid und Kaliumjodid in einer den Erfordernissen der Titanchemie entsprechenden Apparatur der Vakuumdestillation unterworfen. Wir erhielten jedoch keine konstant siedende Fraktion; das übergehende Produkt scheint nur ein Gemisch aus Titantetrachlorid, Titantetrajodid und Jod zu sein. Titanchlorojodide wurden unseres Wissens bisher noch nicht dargestellt.

Das bei der Reaktion auftretende Titandijodid versuchten wir schließlich noch rein zu gewinnen, um es zu weiteren Versuchen zu verwenden, jedoch ohne Erfolg, so daß man für die Gewinnung reinen Dijodides auf das von DEFACQ und COPAUX angegebene Verfahren angewiesen bleibt.

Schon die Abtrennung von Titantetrachlorid, Titantetrajodid und Jod durch Sublimation machte Schwierigkeiten, wenn mit größeren Mengen gearbeitet wurde. Sie gelang gut, wenn wir das Reaktionsgemisch mehrmals in einem Strom reinsten Stickstoffs bis zur beginnenden Rotglut erhitzen und die zusammengebackene Mischung vor dem neuen Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit pulverten. Dabei wurde die ursprünglich schwarze Masse grün. Da Titandijodid (nach DEFACQ und COPAUX) in wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich ist, laugten wir das erhaltene Pulver zur Entfernung von Kaliumchlorid und Kaliumjodid in einem selbstgefertigten und mit der übrigen Apparatur luftdicht verschmolzenen Soxhletapparat unter Einleiten eines Stromes trockenen und reinen Stickstoffes mit absolutem Methylalkohol mehrere Tage lang aus. Die zurückbleibende schwarzgraue Substanz war, obwohl sie aus Titan und Jod bestand, kein reines Titandijodid, sondern enthielt noch merkliche Mengen Titandioxyd und sehr viele Glassplitter. (Die

<sup>1)</sup> E. DEFACQ u. H. COPAUX, Compt. rend. 147, 65.

zur Entfernung von Titan-tetrajodid und Jod zuvor erhitzte Mischung war meist so fest zusammengebacken, daß das Gefäß zertrümmert werden mußte.) Es scheint nicht ausgeschlossen, daß der Methylalkohol durch dauernden Angriff eine Alkoholyse herbeiführt; vielleicht konnten aber auch geringe Mengen Wasserdampf bei der langen Dauer des Versuchs nicht ganz ausgeschlossen werden.

Auch die mechanische Trennung des Reaktionsgemisches durch Zentrifugieren seiner Aufschwemmung in einer Lösung von Jod in Acetylen-tetrabromid ( $d > 3,0$ ;  $d_{JK} = 3,07$ ;  $d_{KCL} = 2,8$ ;  $d_{TiJ_2} = 4,3$ ) führte zu keinem Erfolg, hauptsächlich wohl auch deswegen, weil unter den geschilderten schwierigen Umständen eine staubfeine Pulverung des Reaktionsgutes nicht durchgeführt werden konnte.

Im Zusammenhang mit den vorhergehenden Versuchen schien es uns interessant, die Frage nach der Existenz eines Titanjodoforms zu stellen. Die entsprechende Verbindung des Siliziums ist eine dem Jodoform noch etwas ähnliche Verbindung, die des Germaniums in der Literatur noch nicht beschrieben, die Zinnverbindung eine komplexe Säure. Ist das Titanjodoform dem Kohlenstoffjodoform und Siliziumjodoform ähnlich, so ist zu erwarten, daß es bei Zimmertemperatur und darüber hinaus noch beständig ist, ist es der Zinnjodwasserstoffsäure verwandt und eine komplexe Titanjodwasserstoffsäure, dann wird es sehr unstabil und höchstens bei tiefen Temperaturen beständig sein. Wir versuchten die Darstellung durch Anlagerung von Jodwasserstoff an — nach DEFACQ und COPAUX<sup>1)</sup> hergestelltes — reines Titandijodid, entsprechend einer von den genannten Autoren beschriebenen Addition von Salzsäure, deren Endprodukt jedoch nicht untersucht worden ist.

Es wurde am Palladiumkontakt nach BODENSTEIN<sup>2)</sup> hergestellter trockener Jodwasserstoff verwendet und zunächst gereinigt. In einem U-Rohre wurde mitgerissenes Jod kondensiert, letzte Reste wurden in einem zweiten U-Rohre an Phosphor gebunden, dann hierbei entstandenes Phosphoniumjodid ausgefroren und schließlich in einem weiteren U-Rohre, in dem sich das Titandijodid befand, die Reaktion vollzogen. Etwa sich bildende flüchtige Verbindungen wurden schließlich noch kondensiert. Wir versuchten innerhalb des Temperaturintervalls von  $-75^{\circ}$  bis  $+250^{\circ}$  eine Reaktion einzuleiten, doch konnten keine Anzeichen dafür gefunden werden. Der negative Ausfall unserer Versuche zeigt an, daß das Titanjodoform, wenn überhaupt darstellbar, eine höchst instabile Titanjodwasserstoffsäure sein dürfte.

<sup>1)</sup> DEFACQ u. COPAUX, l. c. — <sup>2)</sup> M. BODENSTEIN, Ber. 26, I (1893), 1148.



## Absorptionsspektren von Lösungen des Jods in $\text{CCl}_4$ , $\text{TiCl}_4$ und $\text{SnCl}_4$

Von LOTHAR HOCK und WERNER KNAUFF<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

Bei Versuchen über die Einwirkung von  $\text{TiCl}_4$  auf  $\text{KJ}$ <sup>2)</sup> bemerkten wir im Dampftraume die violette Farbe des Jods, während die Titanchloridlösung eine braune Farbe hatte, die, wie wir später feststellten, von gelöstem  $\text{TiJ}_4$  herrührte. Immerhin war nicht ausgeschlossen, daß die Farbe einer Lösung von Jod in  $\text{TiCl}_4$  eine andere als die wohlbekannte seiner Lösung in  $\text{CCl}_4$  war.

Schon früher war den Chemikern aufgefallen, daß das Jod sich mit verschiedener Farbe lösen kann, in valenzchemisch gesättigten Lösungsmitteln mit violetter, in Sauerstoff und Stickstoff enthaltenen mit brauner Farbe. Da das Jod in ersteren dieselbe Absorption (Maximum gegen  $520\text{ m}\mu$ ) wie sein Dampf zeigt, nimmt man an, daß es in diesen Flüssigkeiten als molekulares Jod vorliegt, während im Falle brauner Lösungen (Maxima zwischen  $460$  und  $480\text{ m}\mu$ ) auf Bildung lockerer Additionsprodukte geschlossen wurde. Letztere Tatsache führt man auf den Einfluß der Restvalenzen von Sauerstoff und Stickstoff zurück<sup>3)</sup>.

Es schien bei der Neigung des Titan- und Zinnchlorids zu Additionen nicht ausgeschlossen, daß die dabei wirksamen Restvalenzen sich auch bemerkbar machen, wenn man in diesen Flüssigkeiten Jod auflöst. Es wäre also ein deutlicher Unterschied in der Absorption zwischen Auflösungen von Jod in  $\text{CCl}_4$  einerseits und in  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  andererseits zu erwarten gewesen.

Es war auch anzunehmen, daß der Massenunterschied der Elemente in den Chloriden  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  zu einer Deformation

<sup>1)</sup> Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Gießen.

<sup>2)</sup> Vgl. Beiträge zur Chemie des Titans III. Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 204.

<sup>3)</sup> A. CARCANO, Boll. chim. farm. **47** (1907); W. VAUBEL, Journ. prakt. Chem. (2) **63**, 381; H. HILDEBRAND u. B. L. GLASCOCK, Journ. Am. chem. Soc. **31** (1909), 26.

des Jodspektrums führen könnte. ORNSTEIN-BURGER<sup>1)</sup> glauben z. B. eine solche in der Reihe Benzol, Toluol, Xylol gefunden zu haben.

Um diese Fragen zu untersuchen, nahmen wir die Absorptionskurven von Lösungen des Jods in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  und bei einigen Wellenlängen auch in  $\text{AsCl}_3$  mittels eines König-Martens-Spektralphotometers auf.

Die Lösungen wurden im Falle des  $\text{CCl}_4$  in der gewöhnlichen Weise durch Abwägen des Jods auf der Analysenwaage und geeignete Verdünnung hergestellt. Bei den wasserempfindlichen Chloriden wurde ein Kölbchen mit hochgebogenem Ansatz verwendet, dessen ungefähres Volumen durch Auswägen bestimmt wurde. Die diesem Volumen bei der gewünschten Konzentration entsprechende Menge Jod wurde in einem Miniaturschliff auf der Mikrowaage abgewogen und in den sorgfältig getrockneten Kolben gebracht. Dann erfolgte Abschmelzen am Hals, Wägen, Einfüllen des reinen, konstant siedenden Chlorids und Abschmelzen.

Durch Wiegen des Kölbchens und der Lösung erhält man die Menge des Lösungsmittels bekannter Dichte.

Da die gewöhnlichen zu Absorptionsmessungen benutzten Rohre mit aufschraubbaren Kappen bei  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  nicht verwendet werden konnten, mußten wir uns in der folgenden Weise helfen: An ein 10 cm langes und etwa 1 cm weites, an den Enden plan geschliffenes Glasrohr wurden zwei Ansätze angeschmolzen. Zur Verminderung der Schichtdicke konnten zylindrische Glasstäbe mit planparallelen Basisflächen eingelegt werden. Die Verschlussscheiben wurden mit Talkumwasserglas aufgekittet. Wir füllten nach dem Trocknen eine konzentrierte Jodlösung ein und ließen 1—2 Tage stehen, um sicher zu sein, daß später kein Jod aus den zu untersuchenden Lösungen mehr gebunden würde. Nach gründlichem Ausspülen mit Äther und  $\text{CCl}_4$  trockneten wir das Rohr wieder und ließen es im Exsikkator erkalten. Dann wurde die Lösung eingefüllt. Dabei reichte die Ausflußkapillare bis zur Abschmelzstelle, so daß die Jodlösung nicht mit dem den Luftabschluß wählenden Gummischlauche in Berührung kam. Danach wurden beide Ansätze zugeschmolzen. Die Bildung von Oxychloriden muß vermieden werden, da der darin enthaltene Sauerstoff nach den vorhergehenden Darlegungen eine Verschiebung des Absorptionsmaximums herbeiführen kann. Das Rohr saß mittels einer besonderen Haltevorrichtung genau zentrisch im Strahlengang. Zwischen Lichtquelle und Rohr war eine Blende angebracht. An Stelle der unbequem zu handhabenden Chloride dienten als Vergleichsstoffe farblose Flüssigkeiten von annähernd gleichem Brechungs-exponenten. Es wurden verwandt: Anilin  $n_{D(11,2^\circ)} = 1,5$  statt  $\text{TiCl}_4$ ,  $n_{D(10,5^\circ)} = 1,61$ ; Benzol  $n_{D(20^\circ)} = 1,50$  statt  $\text{SnCl}_4$ ,  $n_{D(20^\circ)} = 1,51$ . Diese Vergleichsflüssigkeiten befanden sich in einem ähnlichen Rohr. Da die üblichen Präzisionszylinder hier nicht verwendet werden konnten, mußte erst für jedes Lösungsmittel und für jede Stablänge eine geeignete Stellung der Röhren beim Einlegen in die Rinnen des Photometers gefunden werden, bei der der Nullpunkt des

<sup>1)</sup> L. S. ORNSTEIN u. H. C. BURGER, Verslag van de gewonen vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling. Kon. Ak. te Amst. 29 (1920).



Apparates ungefähr erhalten blieb. Zur Vermeidung schädlicher Reflexionen waren die Röhren mit Gelatine und schwarzem Glaslack bestrichen worden. Um die erhaltenen Resultate ohne Bedenken miteinander vergleichen zu können, wurde diese Anordnung auch für die Messungen des bekannten Absorptionsspektrums in  $\text{CCl}_4$  benutzt. Für jede Messung wurden 24 Winkelablesungen gemacht<sup>1)</sup>. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 2 bzw. 3 Messungen. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist auf das als  $\text{J}_2$  gelöste Jod bezogen.

Die Absorption von Jodlösungen in  $\text{CCl}_4$  ist schon von mehreren Forschern untersucht worden. PLOTNIKOW<sup>2)</sup> maß im Violetten, GETMAN<sup>3)</sup> fand das Absorptionsmaximum bei  $540\text{ m}\mu$ , während PÁPP<sup>4)</sup> es bei  $518,5\text{ m}\mu$  liegend angibt. Die nachfolgenden Messungen bestätigen PÁPP's Ergebnisse. Wir fanden das Absorptionsmaximum gelösten Jodes in  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel bei  $512\text{--}515\text{ m}\mu$  (Fig. 1).

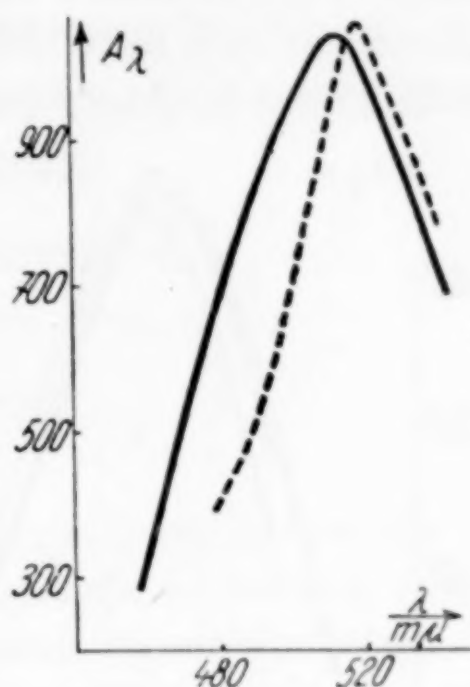


Fig. 1. Absorptionsspektrum von Jod in Tetrachlorkohlensstoff. (— eigene Messungen, --- Messungen von PÁPP)

$\lambda$ (m $\mu$ )	$A_\lambda$ (H. u. K.)	$A_\lambda$ (PÁPP)	$\lambda$ (m $\mu$ )	$A_\lambda$ (H. u. K.)	$A_\lambda$ (PÁPP)
460	290	155	518,5	1016	1055
480	690	385	520	1000	—
500	976	680	540	729	782
515	1041	—			

Der übrigens für die Zwecke eines hier nur beabsichtigten Vergleiches unbedenkliche Unterschied in der Größe der Ordinaten ist auf die Verschiedenartigkeit der Absorptionsgefäße und die anderen erschwerenden Versuchsumstände zurückzuführen.

Für  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  als Lösungsmittel ergaben sich folgende Werte (Fig. 2).

$\lambda$ (m $\mu$ )	$\text{TiCl}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\lambda$ (m $\mu$ )	$\text{TiCl}_4$	$\text{SnCl}_4$
	$A_\lambda$	$A_\lambda$		$A_\lambda$	$A_\lambda$
480	542	644	518,5	—	986
500	982	960	540	836	769
510	—	1020	560	516	444
515	996	—	580	188	234

<sup>1)</sup> Methodisches vgl. bei K. SCHAUM, L. HOCK u. W. DANNEFELSER, Z. wiss. Photogr. 27 (1929), 145.

<sup>2)</sup> I. PLOTNIKOW, Z. phys. Chem. 75 (1911), 396.

<sup>3)</sup> F. GETMAN, Journ. Am. chem. Soc. 1928, 2883.

<sup>4)</sup> Gz. PÁPP, Magyar Chemiai Folyóirat 35 (1929), 177.

Das Absorptionsmaximum für Lösungen von Jod in  $\text{TiCl}_4$  liegt demnach bei 520, in  $\text{SnCl}_4$  bei 512  $m\mu$ . Da stets bei größenordnungsmäßig gleichen Konzentrationen gearbeitet wurde, können die Messungen ohne Bedenken miteinander verglichen werden<sup>1)</sup>. Die Unterschiede in der Lage des Maximums befinden sich innerhalb der Fehlergrenzen. Aus diesen Messungen ist ersichtlich, daß die Ti-

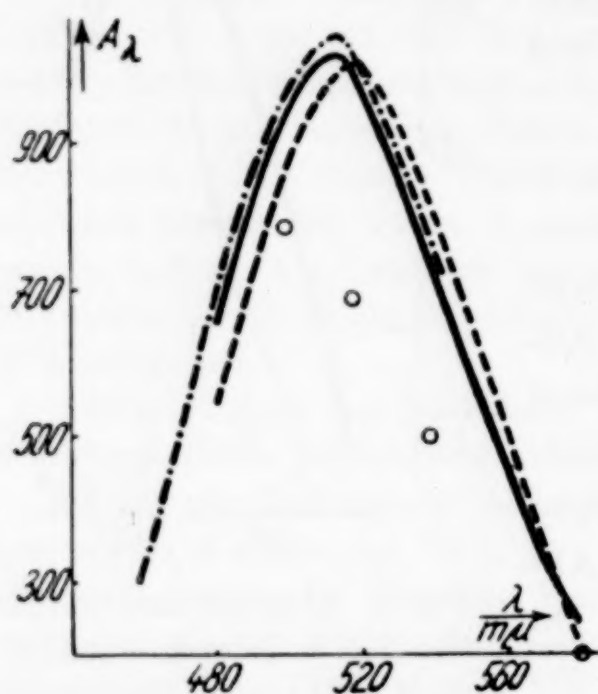


Fig. 2. Absorptionsspektren von Jod in Tetrachlorkohlenstoff (— · — · —); Zinntetrachlorid (—); Titan-tetrachlorid (· · · · ·); o o o o Meßpunkte für Arsen-trichlorid als Lösungsmittel

bzw. Sn-Atome in ihren Chloriden keine Restvalenzen dem Jod gegenüber betätigen und daß die von ORNSTEIN-BURGER vermuteten Verzerrungen der Absorptionskurven mit zunehmendem Molekulargewicht des Lösungsmittels, wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen, in dieser Reihe nicht bestätigt werden können.

Um die Theorie der Restvalenzen zu prüfen, unternahmen wir noch — nur orientierende — Absorptionsmessungen mit  $\text{AsCl}_3$  als Lösungsmittel, das durch mehrmalige fraktionierte Destillation von Oxychloriden befreit worden war. Die 4 Meßpunkte der Fig. 2 zeigen deutlich, daß die Absorptionskurve bei  $\text{AsCl}_3$  kein Maximum in der

Nähe von 520  $m\mu$  hat. Es dürfte vielmehr zwischen 470 und 490  $m\mu$  liegen. Die Lösung hat gegenüber den Lösungen in  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  eine mehr ins Braune gehende Farbe. Die mitgeteilten Werte wurden mit einer frisch bereiteten Lösung erhalten. Der Absorptionskoeffizient ändert sich indessen mit der Zeit, im Gegensatz zu den Lösungen in  $\text{CCl}_4$  usw., was nach GETMAN für eine Lösung in einem valenzchemisch ungesättigten Mittel spricht.

<sup>1)</sup> Gz. PÁPP, l. c.

**Gießen, Physikalisch-chemisches Institut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1936.



## Die sorptiven Fähigkeiten der aktiven Zustände, welche im Verlaufe der Entwässerung des Nadeleisenerzes durchschritten werden

[Aktive Oxyde. 100. Mitteilung<sup>1)</sup>]

Von GUSTAV F. HÜTTIG und KURT NEUMANN

Mit 10 Figuren im Text

### I. Fragestellung

In zwei kürzlich erschienenen Mitteilungen<sup>2)</sup> wurde von den im Verlaufe der Entwässerung des Nadeleisenerzes ( $= \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ) auftretenden Bodenkörpern die magnetischen Suszeptibilitäten, die Dichten, die Röntgenogramme, die Schüttgewichte, die Farben und die Sorptionsfähigkeiten gegenüber Kongorot, Säurefuchsin und Eosin bestimmt und orientierende Versuche über die katalytischen Fähigkeiten ausgeführt. Aus diesen Ergebnissen haben wir uns ein Bild über die Genesis dieser Art von Zersetzungs Vorgängen gemacht, wobei sich eine Einteilung des Gesamtverlaufes in vier Einzelabschnitte als zweckmäßig erwies. Es konnten ferner über die Wesenheit der während der Entwässerung auftretenden Zwischenzustände Aussagen gemacht werden. Zur Stützung und Vertiefung dieser Ergebnisse wurde an den gleichen Präparaten die Sorptionsfähigkeit (Aufnahme von Sorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen) gegenüber Methanoldampf bestimmt; über diese Versuche wird im nachfolgenden berichtet. Eine Auswertung der experimentellen Ergebnisse nach den vorliegenden Adsorptionstheorien ließ eine vertieftere Erkenntnis über Entstehen, Sein und Vergehen der Zwischenzustände erhoffen. Die Bevorzugung des Methanoldampfes als Sorptiv erwies sich als notwendig mit Rücksicht auf einen späterhin erwünschten Vergleich mit den katalytischen Eigenschaften, welche die gleichen Bodenkörper bei höheren Temperaturen gegenüber Methanoldampf besitzen.

<sup>1)</sup> 99. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. ZEIDLER, Koll.-Zeitschr. 75 (1936), 170.

<sup>2)</sup> G. F. HÜTTIG, E. STROTZER, O. HNEVKOVSKY u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 97; J. HAMPEL, Z. Elektrochem. 42 (1936), 185.

## 2. Die untersuchten Präparate und die Versuchsanordnung

Die untersuchten Präparate sind identisch mit den in der Veröffentlichung von HÜTTIG, STROTZER, HNEVKOVSKY und KITTEL<sup>1)</sup> als „Entwässerungsreihe II“ (vgl. daselbst insbesondere Tabelle 4, S. 109) bezeichneten Präparaten und somit auch identisch mit den von HAMPEL<sup>2)</sup> in bezug auf das Sorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen untersuchten Präparate. Das Ausgangspräparat ist demnach ein künstlich hergestelltes Nadeleisenerz  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ; aus diesem wurde durch Erhitzen im Vakuum eine Reihe von Entwässerungsprodukten hergestellt, deren Wassergehalt je nach der bekannten Dauer und Höhe der Temperaturvorbehandlung untereinander verschieden war. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Ergebnisse an den Präparaten berichtet, welche schon früher bezeichnet wurden mit den Buchstaben

<i>a</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
$n = 0,996$	0,800	0,701	0,608	0,500
<i>h</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
$n = 0,200$	0,100	0,050	0,011	0,000

Der in der zweiten Zeile angegebene Wert für  $n$  bezeichnet die Anzahl Mole  $\text{H}_2\text{O}$ , welche pro 1 Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in dem Präparat enthalten waren.

Die Sorptionsuntersuchungen mit Methanoldampf als Sorptiv wurden ausgeführt in einer Versuchsanordnung mit dem „Universalmanometer zur Messung kleinster Druckunterschiede von Gasen und Dämpfen bei beliebigen Anfangsdrucken“, wie es in bezug auf Konstruktion und Arbeitsweise von SCHULTES und NEUMANN<sup>3)</sup> schon früher beschrieben wurde. Die Einwaage des Sorbens betrug immer etwa 0,6 g.

Wir bezeichnen im nachfolgenden als „Sorptionskurven“ (= „Aufbau“) diejenigen Druckwerte, welche durch Zugabe von Methanoldampf zu dem Sorbens, und als „Desorptionskurven“ (= „Abbau“) diejenigen Druckwerte, welche bei der Entfernung des Methanols aus dem Sorbens erhalten wurden. In den nachfolgenden Figuren 1—6 ist auf der Abszissenachse der Wert  $n' = \text{Mole CH}_3\text{OH}$ , welche auf je 1 Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von dem Bodenkörper sorbiert sind, und auf der Ordinatenachse der Wert  $p$  mm, also der sich über diesem Bodenkörper einstellende konstante Druck eingetragen.

<sup>1)</sup> 93. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, E. STROTZER, O. HNEVKOVSKY u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **226** (1936), 97.

<sup>2)</sup> 94. Mitteilung: J. HAMPEL, Z. Elektrochem. **42** (1936), 185.

<sup>3)</sup> H. SCHULTES u. K. NEUMANN, Chemische Fabrik **8** (1935), 197.



## 3. Die Ergebnisse der Vorversuche

Bringt man die hier untersuchten Präparate im luftleeren Raum und bei Zimmertemperatur in Berührung mit Methanoldampf, so stellen sich die bei Zimmertemperatur konstanten, auch während längerer Zeiten nicht mehr nachweisbar veränderlichen Drucke innerhalb weniger Minuten ein, ins solange der Bodenkörper wenig Methanol enthält, hingegen im Verlaufe von einigen Stunden, wenn der Bodenkörper bereits größere Mengen Methanol enthält.

Zwecks möglichst weitgehender Entfernung der vom Sorbens festgehaltenen Fremdgase ist es üblich, dieses vor dem Versuche während einiger Zeit bei gesteigerten Temperaturen zu evakuieren. Bei den vorliegenden Untersuchungen ist eine Temperatursteigerung während dieser Art der Vorbehandlung mit größter Vorsicht anzuwenden, da hierbei sowohl eine, wenn auch vielleicht sehr geringfügige, aber doch gerade eine Oberflächenveränderung hervorrufende Wasserabgabe stattfinden kann und da (allenfalls auch unabhängig davon) Veränderungen des Bodenkörpers durch Alterungsvorgänge stattfinden können. In dieser

Beziehung unterrichten die in der Fig. 1 gezeichneten, bei 20° an dem Präparat *a* und *f* beobachteten Sorptionskurven.

Die Kurve  $a_{20}$  (bzw.  $f_{20}$ ) wurde an Einwaagen aufgenommen, welche unmittelbar vor den Sorptionsversuchen während einer Stunde innerhalb der Apparatur bei 20° evakuiert wurden. In gleicher Weise, jedoch während 30 Minuten bei 150° wurde die Einwaage zu der Kurve  $a_{20}'$  (bzw.  $f_{20}'$ ) und während 60 Minuten bei 150° die Einwaage zu der Kurve  $a_{20}''$  vorbehandelt. Man sieht, daß tatsächlich auch durch diese Verschiedenheit der Vorbehandlung die sorptiven Eigenschaften des Bodenkörpers stark und überdies in komplizierter Weise verändert werden. Da fraglos hier die Einwaage zu der Kurve  $a_{20}$  durch die Vorbehandlung bei 20° die geringste Veränderung erfahren

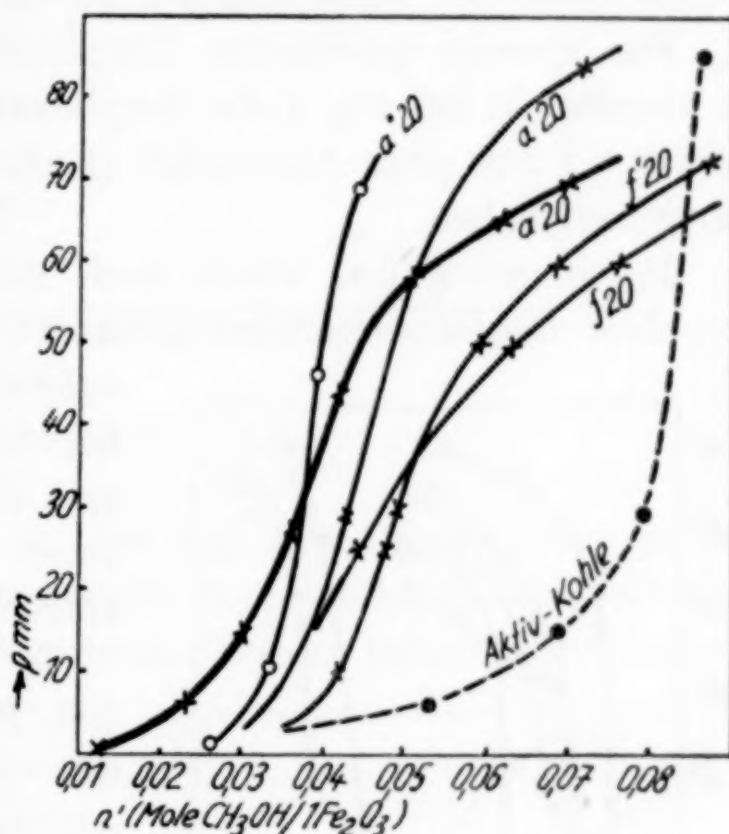


Fig. 1

hat, so wurde diese Vorbehandlung bei sämtlichen nachfolgend mitgeteilten Versuchen eingehalten. — In gleicher Weise erfolgten auch die Vorbehandlungen derjenigen Einwaagen, welche für Sorptionsversuche bei  $40^{\circ}$  bzw.  $60^{\circ}$  bestimmt waren, nur daß hier im letzten Teil der Vorbehandlung die Temperatur auf die beabsichtigte Versuchstemperatur gesteigert wurde.

Ein Sonderversuch ergab überdies, daß ein Evakuieren des Präparates *a* während 30 Minuten bei  $150^{\circ}$  die magnetische Massenssuszeptibilität von  $\chi = 63,3 \cdot 10^{-6}$  auf  $47,6 \cdot 10^{-6}$  verändert, während bei der Vorbehandlung im Vakuum während einer Stunde bei Zimmertemperatur die Suszeptibilität unverändert bleibt.

Für etwaige qualitative Vergleiche mit bekannten Sorbentien ist überdies in der Fig. 1 die Sorptionskurve gezeichnet (gestrichelt), welche wir mit einer Aktivkohle (Kokus) Hiag (Einwaage 10 g) aufgenommen haben.

In einigen Fällen wurde nach Beendigung der Sorptionskurve von dem hierbei erreichten Endzustand aus die Desorptionskurve

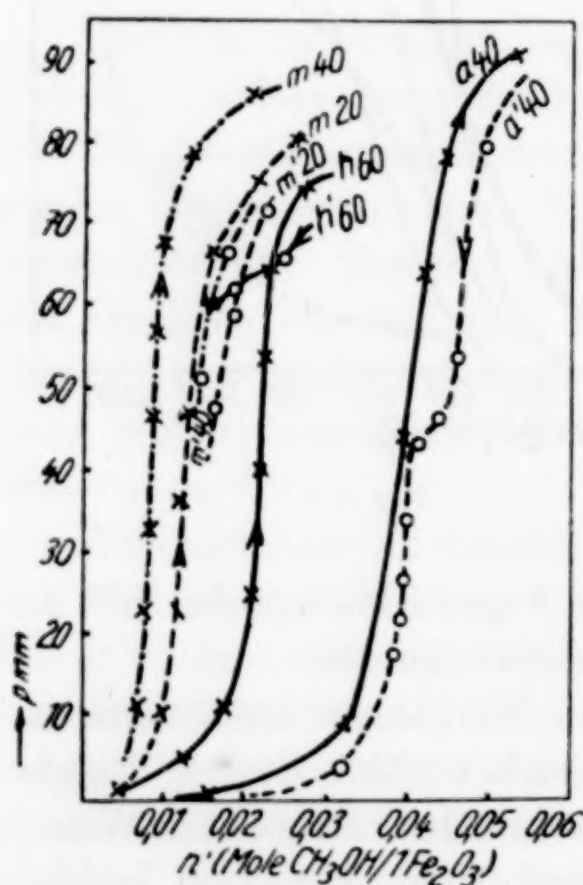


Fig. 2

aufgenommen. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in den Fig. 2 und 3 und in Verknüpfung mit einer anderen Fragestellung auch in Fig. 5 aufgenommen.

In der Fig. 2 bedeutet  $a_{40}$  die an dem Präparat *a* bei  $40,0^{\circ}$  beobachtete Sorptionskurve und  $a_{40}'$  die sich daran anschließende, gleichfalls bei  $40,0^{\circ}$  aufgenommene Desorptionskurve. In der gleichen Weise bedeuten in den Fig. 2 und 3 die Kurven  $c_{40}$  bzw.  $e_{40}$  bzw.  $m_{40}$  die an den Präparaten *c* bzw. *e* bzw. *m* bei  $40,0^{\circ}$  aufgenommenen Sorptionskurven und die Kurven  $c_{40}'$ ,  $e_{40}'$ ,  $m_{40}'$  die bei der gleichen Temperatur anschließend beobachteten

Desorptionskurven. Die Kurve  $c_{20}$  bzw.  $m_{20}$  stellt die Sorptionskurve des Präparates *c* bzw. *m* bei  $20^{\circ}$  und die Kurve  $h_{60}$  die Sorptionskurve des Präparates *h* bei  $60^{\circ}$  dar, während die Kurven  $c_{20}'$  bzw.  $m_{20}'$  bzw.  $h_{60}'$  die sich daran anschließenden Desorptionskurven darstellen.



Es war ferner von Interesse zu wissen, inwieweit die nach beendeter Desorption neuerlich aufgenommenen Sorptionskurven von den ersten, mit dem ursprünglichen Präparat aufgenommenen

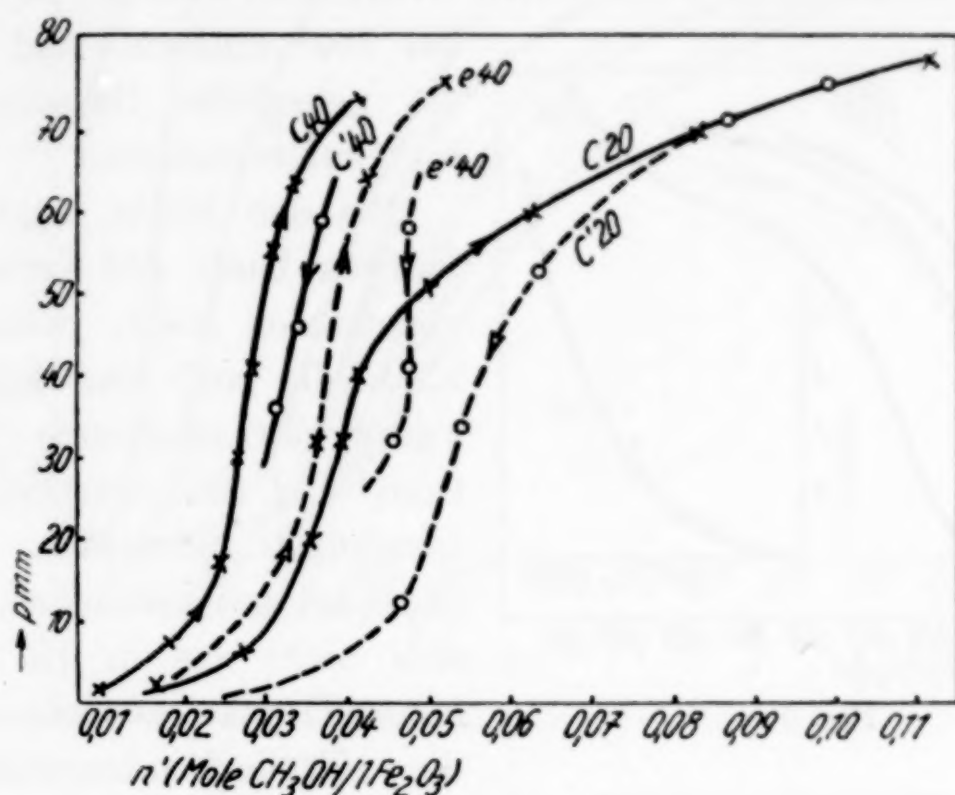


Fig. 3

Sorptionskurven abweichen. In der Fig. 4 ist als  $e_{20}$  die an dem Präparat  $e$  bei  $20,0^\circ$  aufgenommene Sorptionskurve eingezeichnet. Bei der darauffolgenden Desorption wurde lediglich beobachtet, daß die zugehörige Kurve, so wie dies normalerweise beobachtet wird, in der Figur rechts von der Sorptionskurve liegt; im übrigen wurde das im Bodenkörper enthaltene Methanol durch Evakuieren in der Dauer von 1 Stunde bei  $20^\circ$  und von 20 Minuten bei  $100^\circ$  entfernt und hierauf eine neuerliche Sorptionskurve bei  $20^\circ$  aufgenommen, welche in der Fig. 4 als  $e_{20}''$  eingezeichnet ist.

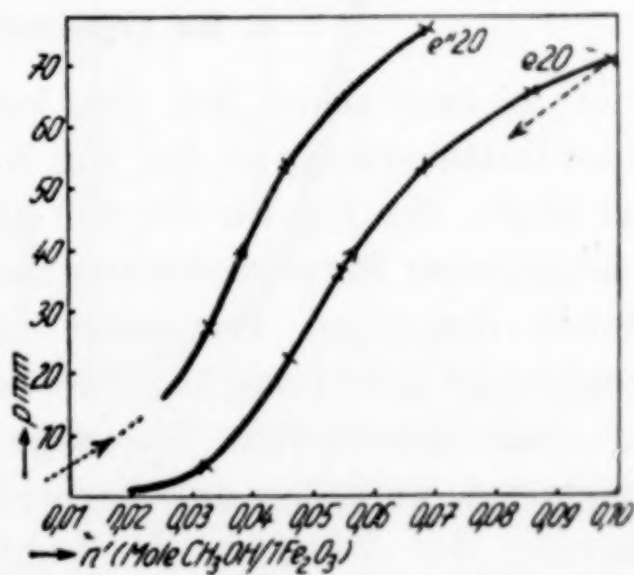


Fig. 4

Die Fig. 5 betrifft Sorptionsversuche an dem Präparat  $h$  bei  $20^\circ$ . Mit dem ursprünglichen Präparat wurde die Sorptionskurve  $h_{20}$  aufgenommen, worauf der eine ganz abnorm liegende Punkt der Desorptionskurve  $h_{20}$  beobachtet wurde; das restliche Methanol wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum entfernt (ohne daß über

die Vollständigkeit der Entfernung eine Gewähr besteht), worauf die neuerliche Sorptionskurve  $h_{20}'$  und die anschließende Desorptionskurve  $h_{20}'$  beobachtet wurde; die hierbei noch im Bodenkörper verbliebene Methanolmenge wurde durch Evakuieren während 30 Minuten

bei  $100^{\circ}$  entfernt und hierauf die neuerliche Sorptionskurve  $h_{20}''$  aufgenommen.

Bei den bisher betrachteten Kurven kann der Verlauf sehr verschieden sein, wenn man z. B. die auf eine Sorptionskurve darauffolgende Desorptions- und eine neuerliche Sorptionskurve betrachtet. Anders ist es bei den Versuchen, welche sich nicht bis in die Gebiete hoher Drucke ausdehnen, also die Kapillarkondensation ver-

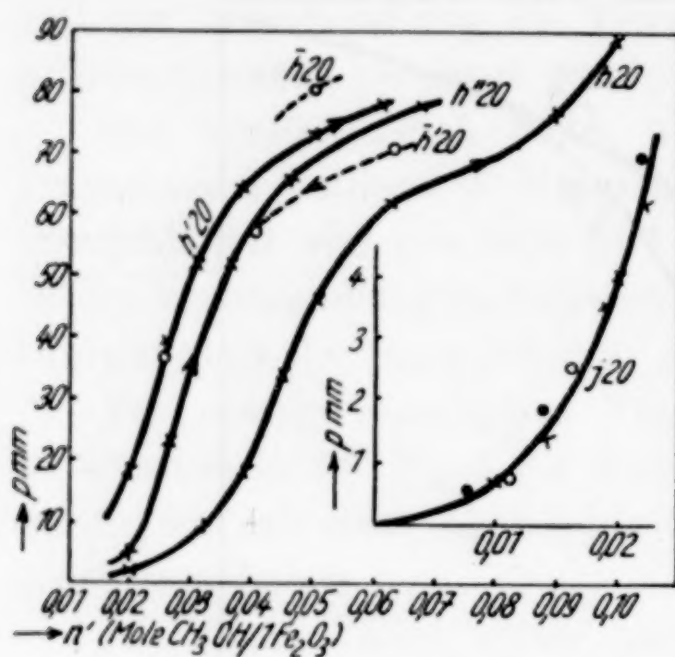


Fig. 5

meiden. In der Fig. 5 ist die Sorptionskurve bei  $20^{\circ}$  für das Präparat j im Aufbau (Punkte gekreuzt), Abbau (Punkte geringelt) und Wiederaufbau (Punkte voll ausgefüllt) gezeichnet; diese Kurven sind praktisch identisch.

#### 4. Die Ergebnisse der Hauptversuche

sind in dem schon bei den vorangehenden Figuren verwendeten Koordinatensystem in der Fig. 6 dargestellt. Die Fig. 6a stellt die bei  $20,0^{\circ}$ , die Fig. 6b die bei  $40,0^{\circ}$  und die Fig. 6c die bei  $60,0^{\circ}$  beobachteten Sorptionskurven dar. Jede Kurve ist mit dem Buchstaben desjenigen Präparates (vgl. Abschnitt 2) bezeichnet, auf welches sie sich bezieht. Jede Sorptionskurve ist selbstverständlich an einer gesonderten Einwaage unter streng vergleichbaren Bedingungen in bezug auf Vorbehandlung des Präparates und Ausführung des Versuches beobachtet worden. Durch Wiederholung einer Anzahl von Versuchen an neuen Einwaagen wurde der Beweis für die Reproduzierbarkeit erbracht.

Da die Genauigkeit, mit welcher die Versuchsergebnisse der Fig. 6 entnommen werden können, wesentlich geringer als der Versuchsfehler ist, soll sie nur einer übersichtlichen Orientierung dienen. Die genauen, durch Interpolation der beobachteten Werte sich er-



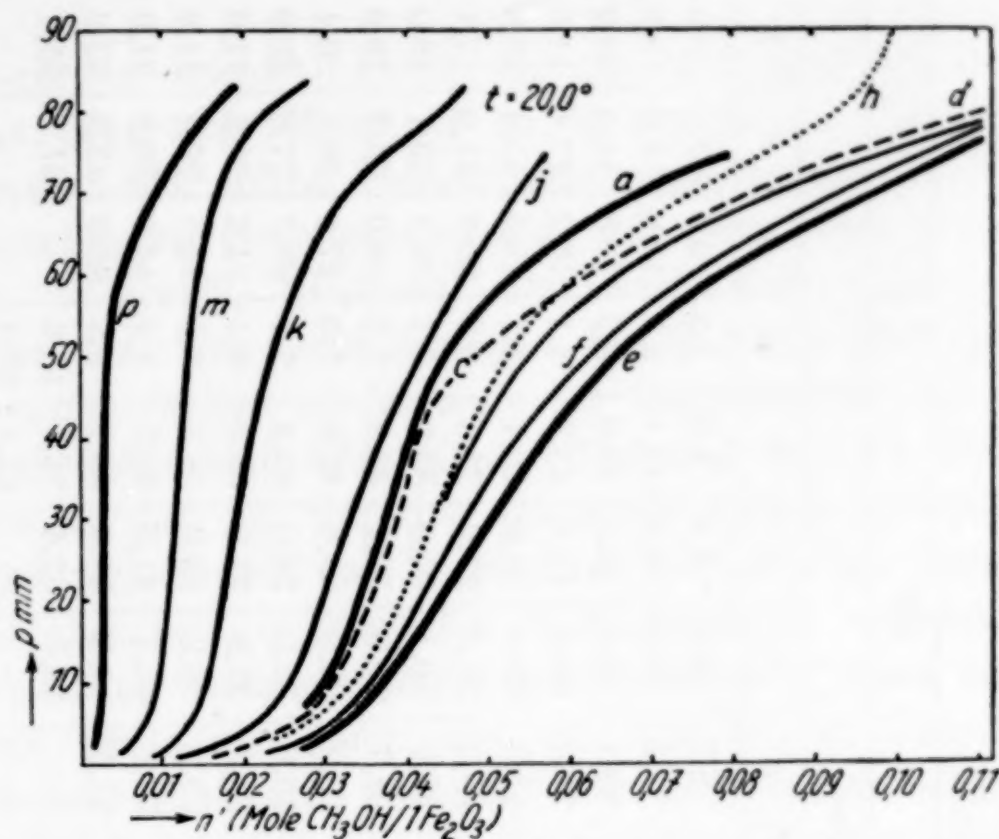


Fig. 6 a

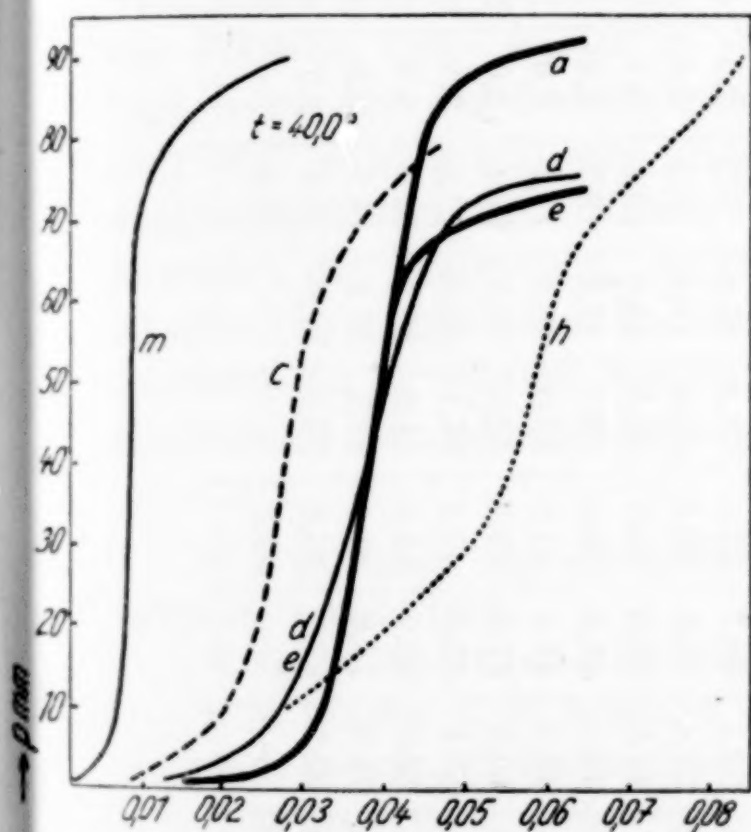


Fig. 6 b

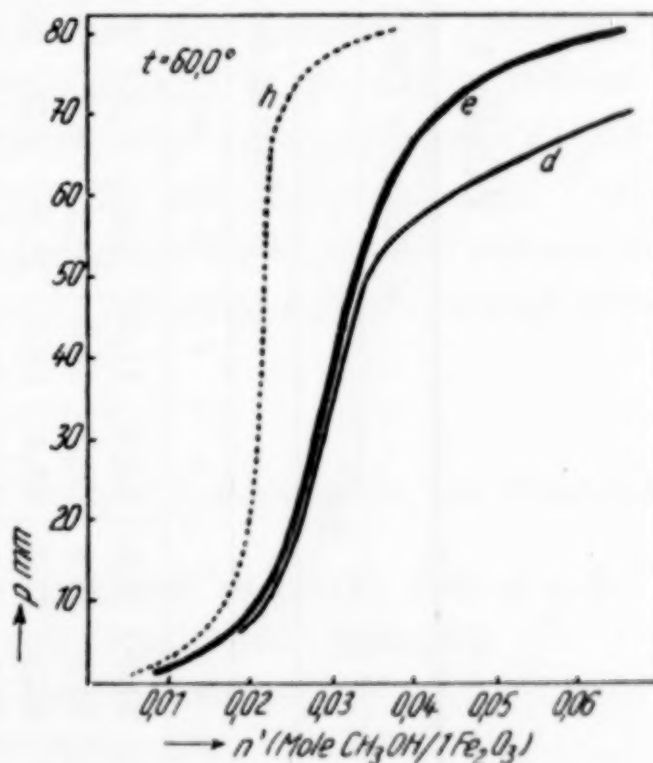


Fig. 6 c

gebenden Daten sind in der folgenden Tabelle 1 (S. 220) aufgenommen; aus dieser Grundlage sind auch die übrigen später verwendeten Rechenwerte abgeleitet.

### 5. Die Auswertung

Den vorliegenden Untersuchungen liegt die Aufgabe zugrunde, die Veränderungen, welche ein Nadeleisenerz im Verlaufe seiner

Tabelle 1

Gleich- gewichts- drucke $p = \text{mm Hg}$		$n'$ Millimole $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Mol Fe}_2\text{O}_3$																		
		20°										40°					60°			
Isothermen der Präparate																				
		$a$	$c$	$d$	$e$	$f$	$h$	$j$	$k$	$m$	$p$	$a$	$c$	$d$	$e$	$h$	$m$	$d$	$e$	$h$
1		16,4	13,4	14,7	22,3	17,8	14,6	11,6	9,6	5,3	1,1	15,1	8,7	12,0	9,8	9,8	1,5	9,3	3,5	5,8
2		20,5	14,7	20,7	25,8	23,9	20,5	15,6	10,9	6,2	1,6	22,7	11,3	16,0	14,2	13,1	2,5	12,0	7,6	8,5
3		22,9	22,3	23,6	28,5	27,0	23,4	18,1	11,9	6,9	2,0	26,9	13,1	18,6	17,4	16,0	3,5	13,8	11,0	10,2
4		24,7	24,5	25,8	30,5	29,0	25,6	20,1	12,7	7,4	2,2	28,5	14,6	20,5	19,6	18,3	4,1	15,2	13,4	11,6
5		26,0	26,1	27,6	32,1	30,7	27,4	21,4	13,4	7,8	2,3	29,7	15,9	22,4	21,6	20,1	4,7	16,6	15,4	12,8
10		30,1	31,0	33,2	37,4	35,9	33,2	25,8	15,4	9,5	2,6	32,8	20,5	27,5	27,6	28,4	6,3	20,9	21,0	17,1
15		32,5	33,7	36,7	41,0	39,0	36,7	28,1	16,6	10,2	2,7	34,1	23,0	30,1	31,0	35,0	7,1	24,1	23,7	19,0
20		34,2	35,5	39,2	44,1	41,6	39,0	29,7	17,4	10,7	2,8	35,0	24,7	32,0	33,2	40,6	7,3	26,0	25,3	19,9
25		35,8	37,1	41,4	47,5	44,1	41,2	31,0	18,1	11,1	2,9	35,8	25,9	33,5	34,6	45,8	7,6	27,4	26,5	20,4
30		37,3	38,8	43,5	50,6	47,0	43,2	32,8	18,8	11,4	3,0	36,5	26,6	35,0	36,0	50,4	7,8	28,7	27,6	20,9
40		40,3	41,5	48,1	57,1	53,4	47,2	37,1	20,8	12,2	3,1	38,1	28,0	37,9	37,9	56,0	8,4	31,2	30,2	21,6
50		44,3	49,1	55,4	66,0	62,9	52,6	41,8	23,5	13,2	3,2	39,8	29,3	40,9	39,6	58,5	8,6	34,0	32,8	21,8
60		53,7	62,2	66,4	78,9	75,6	61,1	47,3	27,1	14,7	5,3	41,4	32,1	43,5	41,5	60,9	8,9	44,6	36,0	21,9
70		69,5	82,7	85,6	97,7	93,7	75,8	53,5	32,0	16,9	9,7	43,1	37,2	48,2	51,6	66,2	9,3	66,9	43,0	23,2
80		—	—	116,0	—	—	93,7	—	—	23,4	—	45,0	—	93,7	62,4	75,8	13,8	—	61,1	35,7
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50,2	—	—	—	83,4	29,0	—	—	—



Entwässerung erleidet, durch die gleichzeitigen Veränderungen als Sorbens gegenüber Methanol zu kennzeichnen. Von besonderem Wert wären also solche Versuchsergebnisse, welche unter Benutzung der bestehenden Sorptionstheorien, wie jenen von GIBBS<sup>1)</sup>, LANGMUIR<sup>2)</sup>, VOLMER<sup>3)</sup>, EUCKEN<sup>4)</sup>, POLANYI<sup>5)</sup> und vielen anderen, zu Aussagen über die Veränderungen der Qualität und Quantität der sorbierenden Stellen im Verlaufe der Entwässerung führen würden. Der Anwendbarkeit aller dieser Theorien ist die Voraussetzung gemeinsam, daß die Sorption thermodynamisch reversibel verläuft und daß ferner auch das Sorbens im Verlaufe des Versuches keine thermodynamisch irreversiblen Veränderungen erleidet; die erste Voraussetzung kann wesentlich gestört werden, wenn an den beobachteten Zuständen auch die in den letzten Jahren ausgiebig untersuchte „aktivierte Sorption“<sup>6)</sup> in nicht näher bekannter Weise und Ausmaß beteiligt ist; die zweite Voraussetzung ist nicht erfüllt, wenn nach dem Sorptions- und darauffolgenden Desorptionsversuch das Präparat nicht wieder in seinem ursprünglichen Zustand vorliegt, wenn also der Bodenkörper während des Versuches „gealtert“ ist<sup>7)</sup> bzw. seine analytische Zusammensetzung (z. B. durch Wasserabgabe) geändert hat. Unsere Vorversuche (vgl. Abschnitt 3) bezweckten die Feststellung derjenigen für die Hauptversuche (vgl. Abschnitt 4) maßgebenden Bedingungen, unter denen die hier störenden Einflüsse der aktivierten Sorption bzw. Alterung auf ein erträgliches Mindestmaß herabgedrückt werden.

<sup>1)</sup> J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien, herausgegeben von WILHELM OSTWALD, Leipzig 1892.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. J. LANGMUIR, Journ. Amer. Soc. **40** (1918), 1361 u. a. O.

<sup>3)</sup> M. VOLMER u. G. ADHIKARI, Z. phys. Chem. **119** (1926), 36.

<sup>4)</sup> A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **28** (1922), 6, 257.

<sup>5)</sup> M. POLANYI, Z. Elektrochem. **26** (1920), 370.

<sup>6)</sup> H. S. TAYLOR, Journ. Am. chem. Soc. **53** (1931), 578, an welche Arbeit sich heute bereits eine sehr ausgedehnte Literatur anschließt. (Vgl. z. B. O. J. LEIPUNSKI, Compt. rend. Acad. Sci. URSS. **1** (1935), 30.

<sup>7)</sup> Im Gegensatz zu der Erscheinung der „aktivierten Sorption“ wird in der diesbezüglichen Sorptionsliteratur dieser Umstand überhaupt nicht berücksichtigt. So untersuchen z. B. GARNER und KINGMAN, Nature **126** (1930), 352; Trans. Faraday Soc. **27** (1931), 322 die sorptiven Eigenschaften eines aus ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Mischkatalysators bis zu 350°, ohne daß die Veränderungen, welche ein solches Sorbens hierbei erleiden muß [vgl. z. B. HÜTTIG, RADLER u. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442], bei der Deutung der Versuchsergebnisse berücksichtigt worden wären.

Hierbei ergaben sich die folgenden Gesichtspunkte: Jede Sorptionskurve besteht aus zwei voneinander deutlich unterscheidbaren Teilen, nämlich einem „unteren Ast“, bei welchem die vom Bodenkörper sorbierten Methanolmengen gering sind, und einem daran anschließenden „oberen Ast“, wo diese Mengen verhältnismäßig groß sind. Die beiden Äste sind untereinander durch ein völlig verschiedenes Verhalten gekennzeichnet. In dem Gebiete des „unteren Astes“ erfolgt die Einstellung auf konstanten Druck in der Gasphase sehr rasch<sup>1)</sup>, die Sorptionskurve und Desorptionskurve ist in komplikationsfreien Fällen identisch (vgl. z. B. in der Fig. 5 die Einmündung der Kurve  $h_{20}'$  in die Kurve  $h_{20}$  und auch andere Beispiele) und es ergibt dieser Ast, im LANGMUIR'schen  $(p/n')/p$ -Diagramm dargestellt, gerade Linien (vgl. Fig. 7 die stark ausgezogenen Geraden); es sind hier somit alle Merkmale gegeben, welche die von dem unteren Ast bezeichneten Zustände als „Sorptionsen“ anzusprechen gestatten. Völlig anders sind die durch den „oberen Ast“ gegebenen Zustände gekennzeichnet; hier erfolgt die Einstellung des zugehörigen Druckes verhältnismäßig sehr langsam, die Sorptions- und Desorptionskurve fällt niemals zusammen und zeigt die bekannte Erscheinung der Hysteresis, und in dem vorhin genannten LANGMUIR'schen Diagramm bildet sich der obere Ast als eine scharf gekrümmte Kurve ab; man ist also berechtigt, die dem oberen Ast zukommenden Zustände auf Kapillarkondensationen zurückzuführen. Der Punkt, welcher den Gesamtverlauf der Kurve in diese beiden Äste teilt<sup>2)</sup>, kann, abgesehen von den oben genannten Merkmalen, auch daran erkannt werden, daß er bei unseren in dem  $(p/n')$ -Diagramm dargestellten Kurven praktisch mit jenem Punkt zusammenfällt, bei welchem der Wert  $d_2 p/dn'^2$  sein Vorzeichen ändert.

Die Ergebnisse unserer Vorversuche lassen sich nun dahin zusammenfassen, daß die von uns nicht gewünschten Erscheinungen um so stärker hervortreten, je höher die Versuchstemperatur (und wohl auch, je länger die Versuchsdauer) ist und je stärker der Bodenkörper mit Methanol gesättigt wurde. Daß bei höheren Temperaturen Veränderungen des Sorbens auftreten, zeigt der Vergleich unserer magnetischen Messungen vor der Sorption und nach beendeter Desorption. Daß eine Veränderung des Sorbens auch bei Zimmer-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Theorie der Sorptionskinetik an porösen und nicht-porösen Stoffen von G. DAMKÖHLER, Z. phys. Chem. (A) 174 (1935), 222.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die ersten klassischen Untersuchungen dieser Art von J. S. ANDERSON (ZSIGMONDY), Z. phys. Chem. 88 (1914), 191.



temperatur als Folge einer starken Sättigung des Präparates mit Methanol stattfinden kann, lehrt die Verschiedenheit der Kurven  $e_{20}''$  und  $e_{20}$  in der Fig. 4; daß solche Veränderungen auch mit einer Lockerung des sorbierten Methanols verknüpft sein können, zeigt der Vergleich der Kurven  $h_{20}$  mit  $h_{20}$  (Figur 5) und  $h_{60}$  mit  $h_{60}'$  (Fig. 2). Daß bei manchen der genannten Erscheinungen außer Veränderungen des Bodenkörpers auch aktivierte Sorptionen mit im Spiel sein könnten, soll nicht in Abrede gestellt werden<sup>1)</sup>.

Eine qualitative Übersicht über die Desorptionsphänomene, welche an den mit einer großen Menge Methanol gesättigten Präparaten beobachtet werden, gibt die nachfolgende Zusammenstellung:

Präparat	n (Mole $H_2O/Fe_2O_3$ )	Temperatur der Isothermen		
		20°	40°	60°
<i>a</i>	0,996	—	+	
<i>c</i>	0,800	+	+	
<i>d</i>	0,701	—	—	—
<i>e</i>	0,608	—	+	
<i>h</i>	0,200	—	—	
<i>m</i>	0,011	+	+	
<i>p</i>	0,000	+		

Es bedeutet „—“ („minus“) die Beobachtung, derzufolge die Punkte der Desorptionskurve in bezug auf die sorbierte Menge niedriger als bei der Sorptionskurve beobachtet werden, es bedeutet „+“ („plus“) das gegenteilige Verhalten.

Wichtig ist die Feststellung, daß die Sorptionsvorgänge, welche bei normaler Versuchsdauer bei 20° nicht bis zu Bodenkörpern mit kapillar gebundenem Methanol führen, thermodynamisch reversibel sorbiert, desorbiert und wieder sorbiert werden können. Dies rechtfertigt die nachfolgende Diskussion der unteren Äste der in der Fig. 6 für 20° dargestellten Kurven als komplikationsfreie Sorptionsvorgänge.

Die Auswertung der Hauptversuche möge an Hand der in Fig. 7, 8, 9 und 10 gegebenen Darstellungen erfolgen.

In der Fig. 7 sind die bei 20° an den Präparaten *a* und *f* beobachteten Sorptionsisothermen in dem LANGMUIR'schen Koordinatensystem dargestellt. Es ist somit auf der Abszissenachse der beobachtete Gleichgewichtsdruck  $p \cdot 10^{-3}$  aufgetragen, welcher hier in der bei dieser Darstellung zweckmäßigen Weise im absoluten Maßsystem, also in Bar ausgedrückt ist. Auf der Ordinatenachse ist der zugehörige

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch die Erklärung der Hysteresiserscheinungen von J. W. Mc BAIN, Journ. Am. chem. Soc. 57 (1935), 699.

Wert von  $p \cdot \text{Bar} \cdot 10^{-3} / n'$  (Moleküle) eingezeichnet (vgl. hierzu Tabelle 2). Wie man der Fig. 7 entnimmt, kommen die bei den niedrigen

Tabelle 2

Präparat *a* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,99  $\text{H}_2\text{O}$ ). Aufbau 20°

$p_{\text{mm}}$	$p_{\text{bar}}$	$n'$ (sorb. Mole $\text{CH}_3\text{OH}$ / Mol $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$\frac{p_{(\text{bar})}}{n' \cdot N} \cdot 10^{19}$	$p_{\text{mm}}$	$p_{\text{bar}}$	$n'$ (sorb. Mole $\text{CH}_3\text{OH}$ / Mol $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$\frac{p_{(\text{bar})}}{n' \cdot N} \cdot 10^{19}$
1	1333,2	0,0164	1,34	20	26664,5	0,0342	12,86
2	2666,4	0,0205	2,14	25	33330,6	0,0358	15,36
3	3999,6	0,0229	2,88	30	39996,8	0,0373	17,69
4	5332,9	0,0247	3,56	40	53329,0	0,0403	21,83
5	6666,1	0,0260	4,21	50	66661,3	0,0443	24,83
10	13332,2	0,0301	7,31	60	79993,6	0,0537	24,58
15	19998,4	0,0325	10,15	70	93325,8	0,0695	22,16

Gleichgewichtsdrucken festgestellten Werte etwa bis  $10,10^3$  Bar auf eine gegen die Abszissenachse geneigte Gerade zu liegen (Ast *AB*),

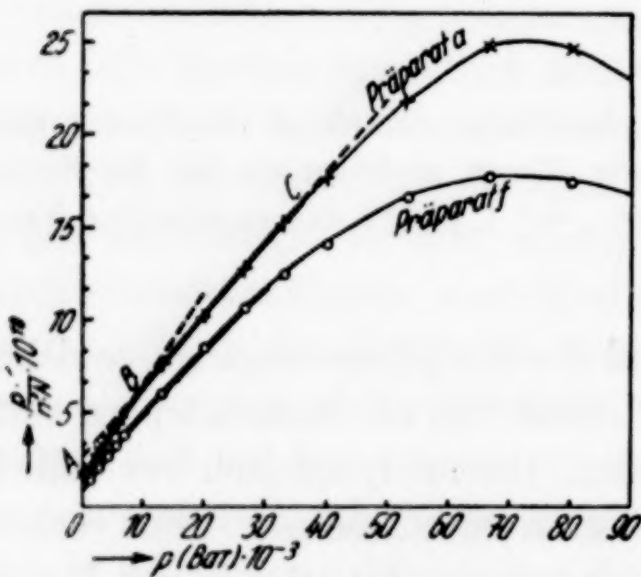


Fig. 7

der sich in der Richtung höherer Drucke eine zweite, etwas flacher geneigte Gerade (Ast *BC*) anschließt, welche schließlich im Gebiete hoher Gleichgewichtsdrucken in die von einem geradlinigen Verlauf stark abweichende Kurve *CD* übergeht. Die gleichen Merkmale, wie sie eben für die Präparate *a* und *f* angegeben wurden, weisen auch die an allen anderen Präparaten ausgeführten Beobachtungen auf. In allen

Fällen ist die Lage der Begrenzungspunkte *A*, *B* und *C* sehr genau definiert.

Für solche Sorptionsgleichgewichte, für welche die Voraussetzungen der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme zutreffen, gilt  $\text{tg } \alpha = 1/\kappa$ , wobei  $\alpha$  = der Neigungswinkel der Geraden gegen die Abszissenachse und  $\kappa$  = ein Maß für die Anzahl der sorbierenden Stellen ist; es gilt ferner  $b = 1/\kappa \cdot K$ , wobei *b* den Abschnitt der Geraden auf der Ordinatenachse, allenfalls erhalten durch Verlängerung der Geraden nach links bis zum Schnitt mit der Ordinate, und *K* ein Maß für die Qualität (= Güte) der sorbierenden



Stellen darstellt<sup>1)</sup>. Es ist somit möglich, aus der Lage der Geraden im LANGMUIR'schen Diagramm eine die Qualität der sorbierenden Stellen kennzeichnende Größe  $K$  und eine ihre Quantität kennzeichnende Größe  $x$  zu errechnen.

Die Frage, ob eine solche strenge Deutung der Konstanten der LANGMUIR'schen Gleichung auf unsere Versuche angewendet werden darf, ist für die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung vorläufig von geringerem Interesse. Der Umstand, daß sich die Gleichgewichte in dem Gebiete, in welchem wir eine echte Sorption (im Gegensatz zu der Kapillarkon-

<sup>1)</sup> Vgl. außer der vorhin zitierten Veröffentlichung von LANGMUIR u. a. die zusammenfassende Darstellung bei E. HÜCKEL, „Adsorption und Kapillarkondensation von Gasen und Dämpfen an festen Oberflächen und porösen Körpern“ (Bd. VII der Kolloidforschung in Einzeldarstellungen), Leipzig 1928, oder das Kapitel „Adsorption“ von O. BLÜH im Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. VII, Verlag Ambrosius Barth, Leipzig 1930, u. a. O.

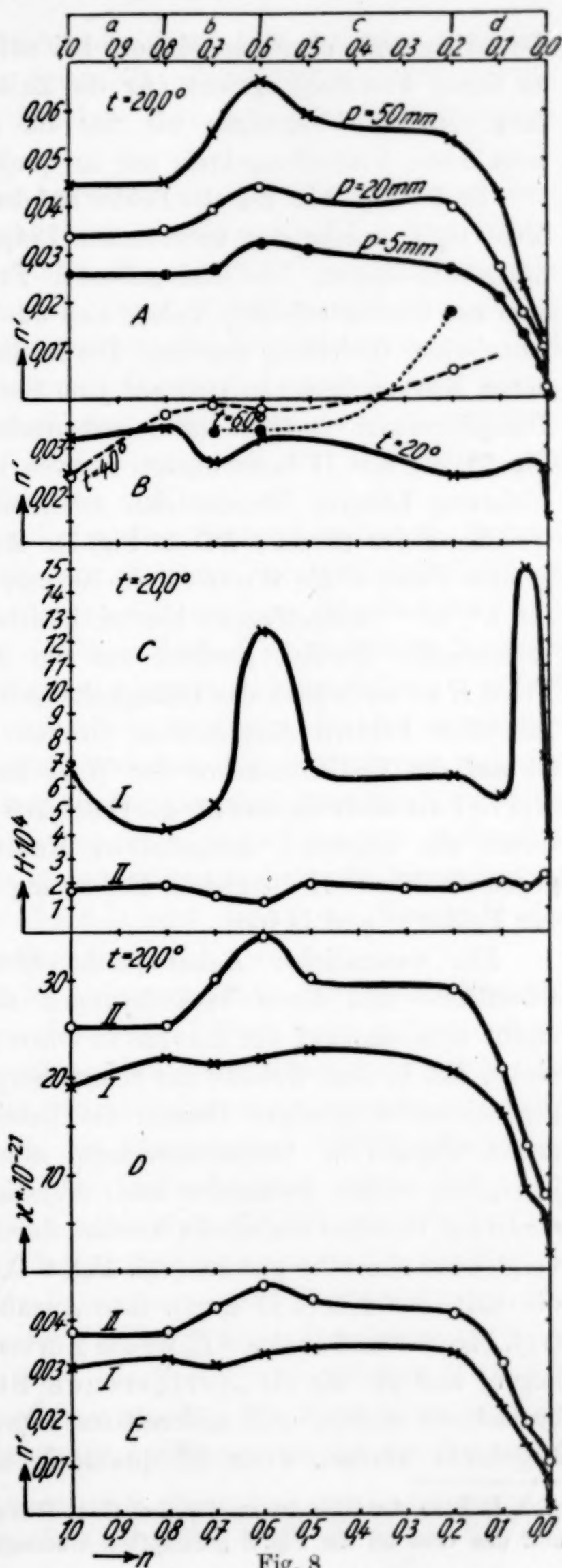


Fig. 8

densation, vgl. oben) annehmen, bei allen Präparaten auf Gerade zu liegen kommen, spricht für die Zulässigkeit einer solchen Deutung. Indessen begnügen wir uns im nachfolgenden, den LANGMUIR'schen Vorstellungskreis nur in qualitativer Weise anzuwenden.

In der Fig. 8 ist für alle Felder auf der Abszissenachse die Anzahl Mole  $\text{H}_2\text{O}$ , welche das untersuchte Präparat auf 1 Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält, aufgetragen. Die drei untersten Felder *C*, *D* und *E* beziehen sich auf Charakteristika, welche sich aus der Anwendung der LANGMUIR'schen Gleichung ergeben. Die in diesen Feldern mit I bezeichneten Kurven beziehen sich auf jene Sorption, welche bei niedrigen Dampfdrucken statthat (also entsprechend der Strecke *AB* der Fig. 7), die mit II bezeichneten Kurven beziehen sich auf die in der Richtung höherer Drucke sich anschließende Sorption (also entsprechend der Strecke *BC* in Fig. 7). Auf der Ordinatenachse sind in dem Felde *C* die Werte für  $K \cdot 10^4$  und in dem Felde *D* diejenigen für  $\alpha^* \cdot 10^{-21}$  aufgetragen; hierbei bezieht sich  $\alpha^*$  nicht auf 1 Mol sorbierender Stellen, sondern auf die Anzahl Moleküle. In dem Felde *E* ist schließlich das Gültigkeitsbereich der in den beiden vorangehenden Feldern dargestellten Größen  $K$  und  $\alpha$  angegeben; hier ist auf der Ordinatenachse der Wert für  $n'$  angegeben, wobei die Kurve I die obere Grenze für die Gültigkeit der in den Feldern *C* und *D* durch die Kurven I dargestellten Konstanten wiedergibt, wohingegen die Kurve II die gleiche Bedeutung in bezug auf die Kurven II der Felder *C* und *D* hat.

Ein wesentlicher Anhaltspunkt über die Beschaffenheit der Oberfläche und deren Veränderungen während der Entwässerung ergibt sich also auf der LANGMUIR'schen Grundlage durch die Tatsache, daß in dem Gebiete mit reinen Sorptionsvorgängen stets zwei gegeneinander geneigte Gerade die Beobachtungen richtig wiedergeben (Figur 7)<sup>1)</sup>. Dementsprechend müssen zwei Arten von sorbierenden Stellen vorhanden sein: diejenigen, welche schon bei sehr niedrigen Drucken abgedeckt werden, deren Qualität als Sorbens also vergleichsweise sehr gut ist (vgl. Fig. 8 *C*, wo die Kurve I durchweg oberhalb der Kurve II liegt), ihre Anzahl aber relativ geringer ist (vgl. Fig. 8 *D* und analog 8 *E*, wo die Kurven I unterhalb der Kurven II liegen) und die wir als „sorbierende Stellen der ersten Art“ bezeichnen wollen, und andererseits diejenigen Stellen, welche erst abgedeckt werden, wenn die qualitativ besser sorbierenden Stellen

<sup>1)</sup> Eine Analogie ist zu den bei G. v. HEVESY, Naturwiss. 21 (1933), 357 und den dort an die Fig. 2 geknüpften Überlegungen gegeben.



abgesättigt sind, also vergleichsweise durch eine geringere Qualität, hingegen aber eine größere Quantität gekennzeichnet sind und die wir die „sorbierenden Stellen der zweiten Art“ nennen wollen.

Nimmt man die gleiche Auswertung mit den bei 40° aufgenommenen Adsorptionsisothermen vor, so zeigen diese in dem LANGMUIR'schen Diagramm qualitativ die gleichen Erscheinungen, wie sie in der Fig. 7 dargestellt sind. Die Veränderungen der aus diesen Diagrammen errechneten Konstanten der Entwässerungsreihe, wie sie in der Fig. 8 in den Feldern *C*, *D* und *E* dargestellt sind, zeigen ähnliche Wendepunkte, jedoch sind darin auch nicht übersehbare Abweichungen enthalten. Vielleicht spielt bei der Temperatur von 40° bereits die aktivierte Sorption mit herein.

In der Fig. 8 sind überdies in dem Felde *A* diejenigen Mengen Methanol eingetragen, welche die einzelnen Präparate bei 20,0° bei einem Gleichgewichtsdruck von  $p = 50$  mm bzw. 20 mm bzw. 5 mm sorbieren (Sorptionsisobaren); in dem Felde *B* ist schließlich für jedes untersuchte Präparat der Wert  $n'$  angegeben, bei welchem  $d_2 p / dn'^2$  sein Vorzeichen wechselt (vgl. oben), wodurch also ein ungefährender Anhaltspunkt über die Grenze zwischen der adsorptiven und der auf Kapillarkondensation beruhenden Sorption bezeichnet wird; da die Festlegung dieser Werte innerhalb weiter Grenzen willkürlich gewählt werden kann, stellt für diese Grenzziehung die Superposition der Kurven I und II der Fig. 8 *D* oder direkt der Kurven II der Fig. 8 *E* die exaktere Grundlage dar.

Der Teil der bei 20,0° aufgenommenen Sorptionsisothermen (vgl. Fig. 6), bei welchem das vom Bodenkörper aufgenommene Methanol durch Kapillarkondensation festgehalten wird, ist in der Fig. 9 zur Konstruktion der „Strukturkurven“ verwendet worden<sup>1)</sup>. Auf der Abszissenachse ist der Durchmesser der Kapillaren  $\cdot 10^7$  ( $= D \cdot 10^7$ ) cm aufgetragen; die Ordinatenachse zeigt den Wert  $\Delta 1000 n'$  an, wobei  $n'$  die Anzahl Mole  $\text{CH}_3\text{OH}$  pro 1 Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bedeutet, welche in den Kapillaren vom Durchmesser  $D \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$  cm enthalten sind. Die zu einem  $D$ -Wert zugehörige Ordinate ist demnach ein Maß für die Häufigkeit der Kapillaren dieses Durchmessers, wobei die Größe des Volumens (bzw. die diesem proportionale Methanolmenge) der Kapillaren verglichen werden. Auf diese Weise wird ein jedes der untersuchten Präparate durch eine gesonderte Kurve be-

<sup>1)</sup> Der Rechenweg und die bildliche Darstellung sind analog denjenigen bei G. F. HÜTTIG, Kolloidchem. Beih. 39 (1934), 288 ff.

schrieben. Zur Berechnung des Kapillardurchmessers  $D$  aus den beobachteten Druckwerten  $p_{mm}$  wurde nach P. KUBELKA<sup>1)</sup> die für

Methanol bei 20,0° zuständige Beziehung  $D \cdot 10^7 \text{ cm} = 0,76 / [\log(88,7/p)]$  verwendet.

In der Fig. 10 ist schließlich veranschaulicht, in welcher Weise sich die Häufigkeit der Kapillaren, deren Durchmesser in bestimmten Intervallen liegt, während der Entwässerung des Nadeleisenerzes ändert. Zu diesem Zwecke ist auf der Abszissenachse (ebenso wie in Fig. 8) der jeweilige Wassergehalt des Bodenkörpers ( $= n \text{ Mole H}_2\text{O}/1\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aufgetragen.

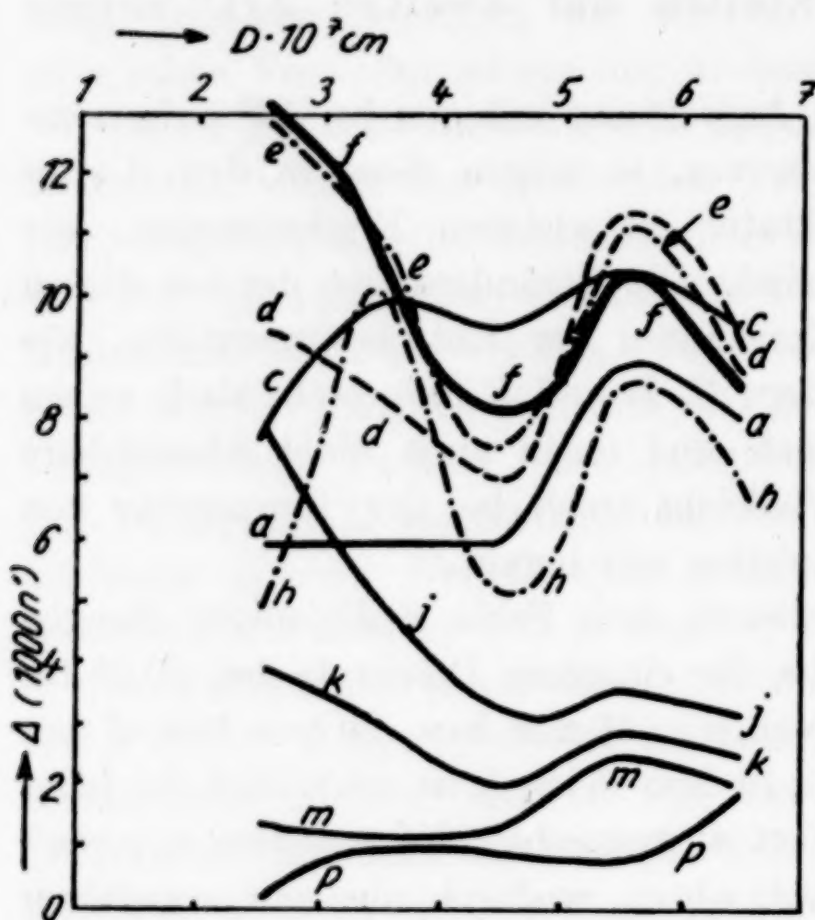


Fig. 9

Die einzelnen Kurven beziehen sich auf die Häufigkeit der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 2 und  $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  bzw. 3 und

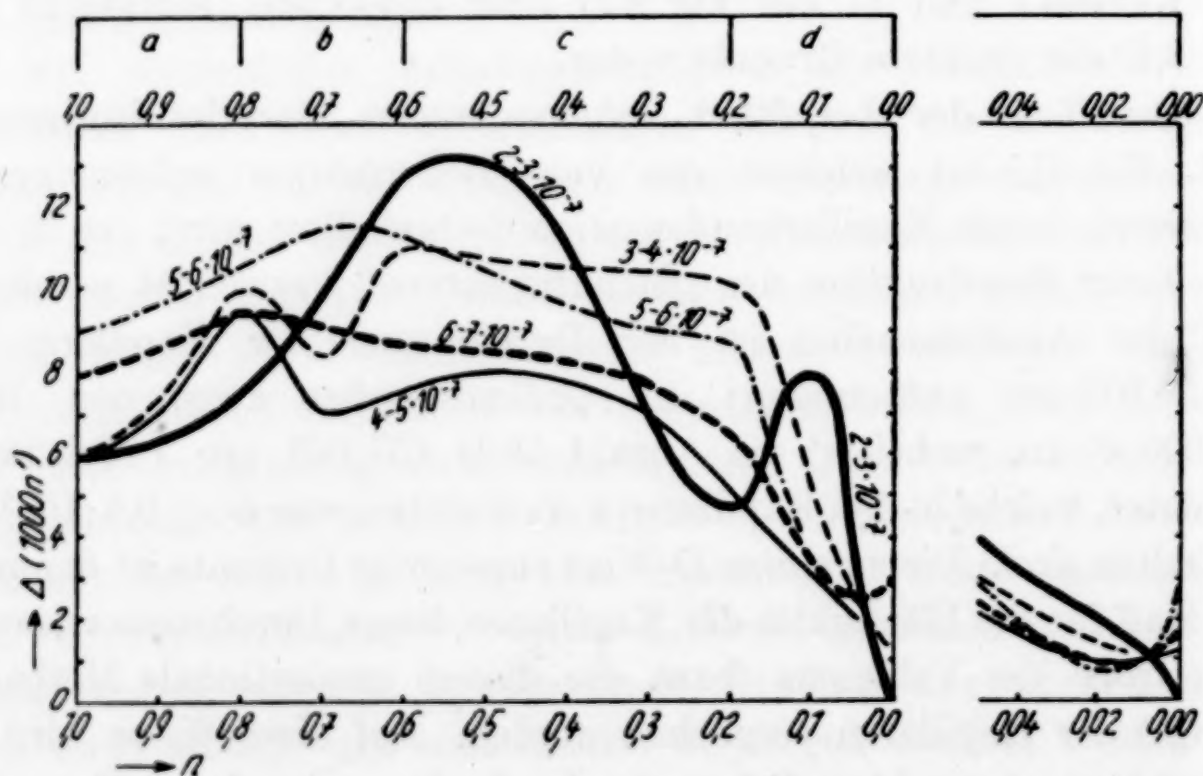


Fig. 10

<sup>1)</sup> P. KUBELKA, Koll.-Ztschr. 55 (1931), 129; P. KUBELKA u. M. MÜLLER, Koll.-Ztschr. 58 (1932), 189.



$4 \cdot 10^{-7}$  cm usf. liegt. Auf der Ordinatenachse ist wieder (wie in Fig. 9) der Wert  $\Delta 1000 n'$  aufgetragen, wobei  $n'$  die Anzahl Mole  $\text{CH}_3\text{OH}/1 \text{ Mol Fe}_2\text{O}_3$  bedeutet, welche in den Kapillaren mit Durchmessern innerhalb der oben angegebenen Intervalle enthalten sind. Zur besseren Verdeutlichung ist auf der rechten Seite der Figur mit dem gleichen Maßstab auf der Ordinate das Gebiet von  $n = 0,05$  bis  $0,00$  mit einer vergrößerten Abszissenachse gezeichnet.

In den Mitteilungen von HÜTTIG, STROTZER, HNEVKOVSKY und KITTEL (l. c.) und von HAMPEL (l. c.) wurde der Gesamtverlauf der Entwässerung in vier Abschnitte geteilt. Die jetzt vorliegenden Versuche über die Sorptionsfähigkeit gegenüber Methanoldampf stehen im vollen Einklang mit den früheren Ergebnissen und ermöglichen, die die Oberfläche betreffenden Vorgänge in der folgenden Weise des Näheren zu kennzeichnen:

a) Die Periode der homogenen Umwandlung, welche etwa das Gebiet von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $1 \text{ H}_2\text{O}$  bis  $0,8 \text{ H}_2\text{O}$ ) umfaßt und für welche in dem Bodenkörper eine einzige Phase variablen Wassergehaltes angenommen wurde, zeigt entsprechend einer solchen Deutung nur relativ geringe Veränderungen in der Oberfläche an; dies steht auch in Übereinstimmung mit den HAMPEL'schen Versuchen über die Sorption von gelösten Farbstoffen. Die Sorptionsisobaren (Fig. 8 A), ebenso auch die Zahl (Fig. 8 D, Kurve II) und die Qualität (Fig. 8 C, Kurve II) der sorbierenden Stellen der zweiten Art zeigen in diesem Gebiet überhaupt keine Veränderungen. Die Qualität der sorbierenden Stellen der ersten Art nimmt etwas ab, ihre Zahl nimmt etwas zu. Die Poren aller Durchmesser (Fig. 10) zeigen alle eine mäßige Zunahme, am meisten diejenigen mit den Durchmessern von  $4$  bis  $6 \cdot 10^{-7}$  cm.

b) Die Periode der Entmischung in zwei Phasen, welche etwa das Gebiet von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0,8 \text{ H}_2\text{O}$  bis  $0,6 \text{ H}_2\text{O}$ ) umfaßt und welche in einer Entmischung der homogenen Phase in eine wasserreichere Phase mit einem Gitter vom  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ -Typus und eine wasserärmere Phase mit einem Gitter vom  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Typus besteht, zeigt — gleichfalls im vollen Einklang mit den früheren Beobachtungen — durchgreifende, revolutionsartige Veränderungen der Oberfläche an. Die Sorptionsisobare zeigt in diesem Gebiet einen plötzlichen steilen Anstieg. Ebenso steigt die Qualität (Fig. 8 C, Kurve I) der sorbierenden Stellen der ersten Art und auch die Zahl (Fig. 8 D, Kurve II) der sorbierenden Stellen der zweiten Art plötzlich an. Die Qualität der sorbierenden Stellen der zweiten Art, welche während des

gesamten Entwässerungsvorganges eine auffallende Konstanz zeigt, ändert sich auch in diesem Abschnitt nicht wesentlich. Die Gesamtvolumina der kleinsten Poren (2 bis  $3 \cdot 10^{-7}$  cm) zeigen eine erhebliche Zunahme, diejenigen der mittleren Poren sind erheblichen Schwankungen unterworfen und diejenigen der weiten Poren ( $6$  bis  $7 \cdot 10^{-7}$  cm) zeigen eine leichte Abnahme. Während also in der Periode a) die Oberfläche nur sehr geringe, mit einer geringfügigen Alterung erklärbare Veränderungen aufwies, liegen hier grundlegende Neugestaltungen vor, deren Eigenschaften durchaus diejenigen von jüngsten Zuständen sind.

c) Während der Periode der Entwässerung mit zwei festen Phasen im Bodenkörper, welche etwa das Gebiet von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0,6 \text{ H}_2\text{O}$  bis  $0,2 \text{ H}_2\text{O}$ ) umfaßt, wird jede entnommene Wassermenge von einer entsprechenden Verminderung der wasserreicheren und Vermehrung der wasserärmeren Phase begleitet. Die Sorptionsisobaren zeigen in diesem Gebiet einen schwachen und bei  $p = 5$  mm kontinuierlichen Abfall. Die Qualität der sorbierenden Stellen erster Art sinkt nach dem vorübergehenden Anstieg in der vorhergehenden Periode wieder auf niedere Werte, welche im Verlaufe dieser Periode dann völlig konstant bleiben; ebenso zeigt die Qualität der sorbierenden Stellen der zweiten Art in dieser Periode nicht die mindesten Veränderungen. Die Quantität der sorbierenden Stellen erster Art zeigt eine zunächst rasch, dann langsam sinkende Tendenz, diejenige der zweiten Art steigt zunächst etwas an (Übergang der sorbierenden Stellen erster Art in diejenigen zweiter Art?), um dann auch abzusinken; dieses Absinken der Zahl der sorbierenden Stellen zeigt wohl deutlich, daß hier wieder Alterungsvorgänge mit im Spiele sind. In gleicher Weise ist wohl auch die Abnahme des Gesamtvolumens der Poren von allen Durchmessern zu deuten; am stärksten werden von dieser Abnahme die Poren mit dem kleinsten Durchmesser betroffen.

d) Die Periode der Ausheilung der Gitterbaufehler (Rekristallisation), welche die Entfernung etwa der letzten  $0,2$  Mole  $\text{H}_2\text{O}$  umfaßt und vorwiegend in einem Übergang des primär entstandenen, noch Wasser festhaltenden, aktiven  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in das fehlerfrei kristallisierende, völlig wasserfreie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  besteht, zeigt wieder revolutionsartig auftretende Neugestaltungen in der Oberfläche an. Während die Quantität der sorbierenden Stellen beider Arten in dieser Periode ein ziemlich kontinuierliches Absinken gegen Null aufweist und die Qualität der sorbierenden Stellen der zweiten



Art auch hier nur geringfügige, kaum den Versuchsfehler übersteigende Schwankungen zeigt, steigt die Qualität der sorbierenden Stellen erster Art gegen Ende dieser Periode zu den höchsten, während der Entwässerung überhaupt erreichten Werten an, um dann rasch wieder gegen minimale Werte abzusinken. In Übereinstimmung damit geht das Gesamtvolumen der kleinsten Poren ( $2$  bis  $3 \cdot 10^{-7}$  cm) während dieser Periode gleichfalls durch ein Maximum hindurch, wohingegen das Gesamtvolumen der Poren mit den größeren Durchmessern lediglich eine sinkende Tendenz zeigt. Im allerletzten Teil zeigt das Volumen der Poren mit den weitesten Durchmessern wieder einen Anstieg an, welcher auf Kosten des Volumens der Poren mit kleinerem Durchmesser geht. Die Sorptionsversuche geben uns also auch die genaue Beschreibung über das Entstehen von aktiven Zwischenformen während eines Vorganges, welcher auf Grund der röntgenspektroskopischen Beobachtungen als ein Rekristallisationsvorgang unter gleichzeitiger Ausheilung von Gitterbaufehlern bezeichnet werden muß.

**Prag,** *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1936.

## Basische Phosphate zweiwertiger Metalle

### I. Basische Magnesiumphosphate

Von ROBERT KLEMENT

Mit 4 Figuren im Text

Die anorganische Knochensubstanz besteht in der Hauptsache aus einem basischen Calciumphosphat, dem Hydroxylapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ <sup>1)</sup>. Außerdem finden sich darin immer Nebenbestandteile, deren wichtigste Carbonat, Fluor<sup>2)</sup>, Natrium, Kalium und Magnesium sind. Die durchschnittliche Menge dieses Elements beträgt 0,5%. In welcher Verbindungsform es vorliegt, ist bisher unbekannt, und es ist deshalb in der vorliegenden Arbeit versucht worden, diese Frage zu beantworten. Zu diesem Zwecke ist die Hydrolyse von sekundärem Magnesiumphosphat unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt worden. Die Wahl für den Ausgangsstoff ist deshalb auf sekundäres Magnesiumphosphat gefallen, weil aus verschiedenen Arbeiten<sup>3)</sup> über die anorganische Knochensubstanz hervorgeht, daß deren Bildung höchstwahrscheinlich über sekundäres Calciumphosphat verläuft, das infolge von Hydrolyse in Hydroxylapatit übergeht. Es ist naheliegend anzunehmen, daß Magnesium vielleicht auch zuerst in Form von sekundärem Magnesiumphosphat bei der Knochenbildung auftritt.

#### I. Hydrolyse des sekundären Magnesiumphosphats

a) Im Gegensatz zu sekundärem Calciumphosphat<sup>4)</sup> tritt bei 37° mit Phosphatpufferlösungen von der Säurestufe  $p_H = 4,3$  und  $7,65$  überhaupt keine Hydrolyse des sekundären Magnesiumphosphats ein. Bei  $p_H = 8,3$  erfolgt in geringem Maße Hydrolyse, die aber nicht

<sup>1)</sup> R. KLEMENT, Z. physiol. Chem. **184** (1929), 132; R. KLEMENT u. G. TRÖMEL, Z. physiol. Chem. **213** (1932), 263; M. A. BREDIG, Z. physiol. Chem. **216** (1933), 239.

<sup>2)</sup> R. KLEMENT, Ber. **68** (1935), 2012.

<sup>3)</sup> M. J. SHEAR u. B. KRAMER, Journ. of Biol. Chem. **79** (1928), 125; R. KLEMENT, Z. physiol. Chem. **196** (1931), 140; R. KLEMENT, Ber. **69** (1936), im Druck.

<sup>4)</sup> R. KLEMENT, l. c.



zu bestimmten Stoffen führt. Stärker alkalische Phosphatpufferlösung ( $p_H = 11$ ) ergibt ein schwach basisches Phosphat von wechselnder Zusammensetzung, während bei  $p_H = 12$  vollständige Hydrolyse unter Bildung von Magnesiumhydroxyd eintritt.

b) Wird sekundäres Magnesiumphosphat bei  $37^\circ$  mit Tyrodelösung (0,8% NaCl, 0,1%  $\text{NaHCO}_3$ , 0,02% KCl, 0,02%  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,01%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,005%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $p_H = 7,7$ ) behandelt, so entsteht infolge Hydrolyse tertiäres Magnesiumphosphat  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Der Versuch wird so ausgeführt, daß 0,03 Mol  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Thermostaten bei  $37^\circ$  mit  $300\text{ cm}^3$  Tyrodelösung geschüttelt werden. Die Lösung wird anfänglich täglich, dann alle 2 Tage und schließlich alle 3–4 Tage erneuert. In gewissen Abständen werden

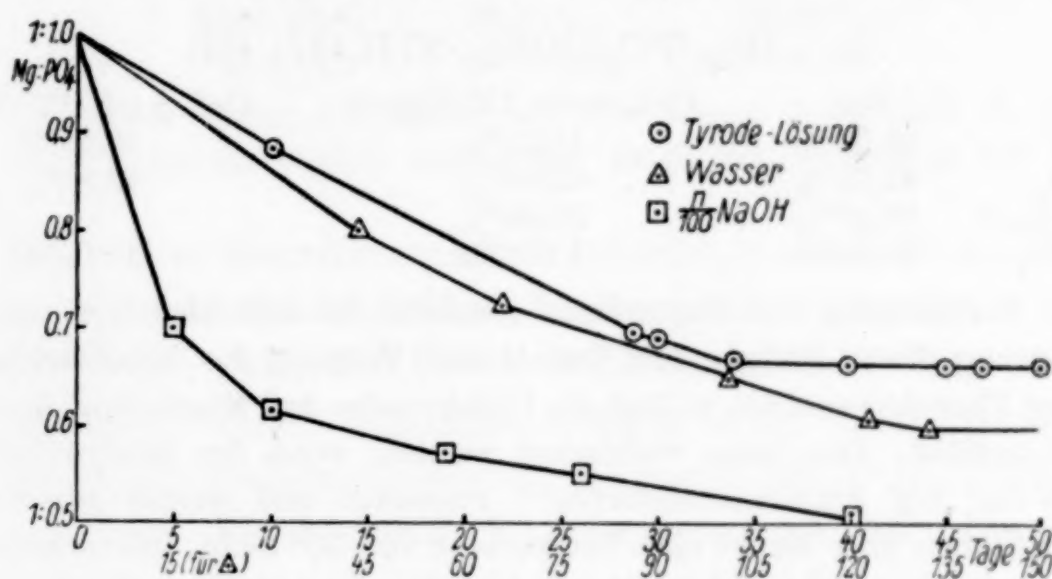


Fig. 1. Hydrolyse von  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

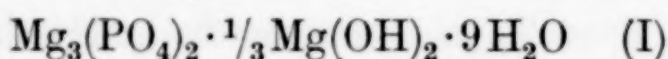
dem Bodenkörper kleine Proben zur Analyse entnommen. Der Verlauf der Hydrolyse ist aus Fig. 1 zu ersehen. Nach etwa 5 Wochen ist alles angewendete sekundäre Magnesiumphosphat in tertiäres umgewandelt, das sich auch bei weiterer Einwirkung der Tyrodelösung während 2 Wochen nicht verändert.

Bemerkenswert ist, daß das entstandene tertiäre Magnesiumphosphat kein Magnesiumcarbonat enthält, während die im Laufe des Versuches angewendete Menge Bicarbonat in der Tyrodelösung bei weitem hingereicht hätte, um alles Magnesium in Carbonat zu verwandeln. Dieses Verhalten des sekundären Magnesiumphosphats steht im Gegensatz zu dem des sekundären Calciumphosphats, das mit Tyrodelösung in ein Stoffgemisch übergeht, das in der Hauptsache Hydroxylapatit und Calciumcarbonat enthält und der natürlichen anorganischen Knochensubstanz fast völlig entspricht<sup>1)</sup>. Aus dem

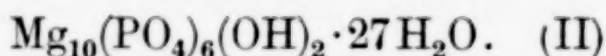
<sup>1)</sup> R. KLEMENT, Ber. 69 (1936), im Druck.

Verhalten des sekundären Magnesiumphosphats zu der dem Blutserum entsprechenden Tyrodelösung geht deutlich hervor, daß das Magnesium in der anorganischen Knochensubstanz bestimmt nicht als Carbonat vorhanden sein kann.

c) Die Hydrolyse von sekundärem Magnesiumphosphat durch Wasser bei 37° verläuft nur sehr langsam. Der Versuch wird, wie unter b) beschrieben, durchgeführt und jede Woche das Wasser erneuert. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, hat sich nach etwa 20 Wochen ein Festwert in der Zusammensetzung des Bodenkörpers eingestellt, der sich während weiterer 7 Wochen nicht ändert. Der entstandene Stoff hat die Zusammensetzung



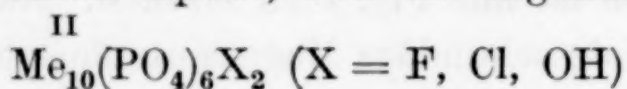
bzw.



	Ber.	Gef. nach 137 Tagen	Gef. nach 193 Tagen
Mg	18,23%	18,22%	18,25%
PO <sub>4</sub>	42,75%	42,64%	42,88%
Krist.-H <sub>2</sub> O	36,47%	36,09%	—
Mg : PO <sub>4</sub>	1 : 0,60	1 : 0,599	1 : 0,602

Die Bestimmung des Magnesiums geschieht in acetonhaltiger ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Oxin<sup>1)</sup> und Wägung des Niederschlages. Da die Lösung Phosphat enthält, so liegt die Gefahr nahe, daß Magnesium-Ammoniumphosphat ausfällt. Dies kann verhindert werden, wenn der Analysenlösung auf etwa 100 cm<sup>3</sup> 5 g Ammoniumbitartrat<sup>2)</sup> zugesetzt und darauf geachtet wird, daß beim Stehen über Nacht eine Temperatur von 30° nicht unterschritten wird. Es wird auf diese Weise reines Magnesiumoxinat ausgefällt, wie durch Probeanalysen festgestellt worden ist.

Die analytisch ermittelte Zusammensetzung des entstandenen Stoffes entspricht einem Apatit, dem die allgemeine Formel



zukommt. Die bekannten Apatitverbindungen des Calciums und Bleis z. B. kristallisieren wasserfrei und hexagonal. Die Magnesiumverbindung enthält jedoch Kristallwasser und kristallisiert monoklin (vgl. Abschnitt 3). Daher kann sie also nicht als Apatit angesprochen werden. Sie wird deshalb nicht in der Apatitformel (II), sondern gemäß Formel (I) geschrieben und in Anlehnung an das in der Natur als „Bobbierit“ vorkommende tertiäre Magnesiumphosphat  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  „Hydroxyl-Bobbierit“ genannt.

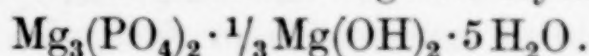
Bei der Einwirkung siedenden Wassers auf sekundäres Magnesiumphosphat schreitet die Hydrolyse auch nicht weiter fort als bis

<sup>1)</sup> F. L. HAHN, Z. analyt. Chem. 86 (1931), 153.

<sup>2)</sup> H. MEYER, Diss. Frankfurt a. M. 1927.



zum Hydroxyl-Bobbierit. Sie verläuft nur schneller (innerhalb von 2 Wochen) und führt zu einem niedrigeren Hydrat von der Formel



	Ber.	Gef. nach 15 Tagen	Gef. nach 33 Tagen
Mg	21,76 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	21,86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	21,57 <sup>0</sup>
PO <sub>4</sub>	51,02 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,78 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Mg : PO <sub>4</sub>	1 : 0,60	1 : 0,606	1 : 0,606

d) Bei der Einwirkung von 0,01 n-Natronlauge auf sekundäres Magnesiumphosphat bei 37° bildet sich innerhalb von etwa 6 Wochen ein anderes basisches Magnesiumphosphat von der Zusammensetzung  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (vgl. Fig. 1).

	Ber.	Gef.
Mg	20,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	20,10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
PO <sub>4</sub>	39,31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	39,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Krist.-H <sub>2</sub> O	33,54 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Mg : PO <sub>4</sub>	1 : 0,50	1 : 0,498

Versuchsordnung wie unter b). Die Lauge wird nach 8, dann nach 16 Stunden, weiterhin täglich und gegen Ende der Hydrolyse alle 2—3 Tage erneuert.

Bei weiterer Einwirkung der Natronlauge schreitet die Hydrolyse fort, und es entsteht schließlich Magnesiumhydroxyd.

Das durch 0,01 n-NaOH darstellbare basische Magnesiumphosphat entspricht seiner Zusammensetzung nach, allerdings abgesehen von dem Kristallwassergehalt, dem Wagnerit  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgF}_2$ , indem in diesem das Fluor durch Hydroxyl ersetzt ist. Da aber der Wagnerit kristallwasserfrei kristallisiert und sich in seinem Kristallbau von dem basischen Magnesiumphosphat unterscheidet, wie die Röntgendiagramme der beiden Stoffe zeigen, so kann das hier in Rede stehende basische Magnesiumphosphat nicht als „Hydroxyl-Wagnerit“ angesprochen werden. Es wird deshalb zum Unterschied vom „Hydroxyl-Bobbierit“ einfach als „basisches Magnesiumphosphat“ bezeichnet.

## 2. Tensimetrische Untersuchung

Zur Prüfung der Frage, ob in den basischen Magnesiumphosphaten auch nicht Mischungen des tertiären Magnesiumphosphats mit Magnesiumhydroxyd vorliegen, wurde eine Untersuchung des Kristallwasserabbaus im Tensi-Eudiometer ausgeführt.

Das tertiäre Magnesiumphosphat  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^1$  verliert bei 120° zuerst 5 Mol Wasser. Das entstandene Trihydrat gibt sodann bei 300° 2 Mol Wasser ab, und das gebildete Monohydrat wird bei 400° vollständig entwässert (vgl. Fig. 2).

<sup>1)</sup> H. BASSETT u. W. L. BEDWELL, Journ. chem. Soc. London 1933, 871

Der „Hydroxyl-Bobbierit“  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und das „basische Magnesiumphosphat“  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  verhalten sich beim Wasserabbau untereinander fast gleich, aber ganz verschieden vom tertiären Magnesiumphosphat. Beide Verbindungen geben bei  $120^\circ$  7 Mol Wasser ab. Das gebildete Dihydrat geht dann schon bei  $200^\circ$  unter Abgabe von 1 Mol Wasser in das Monohydrat über, das bei  $400^\circ$  das letzte Mol Wasser verliert (vgl. Fig. 2).

Beim „basischen Magnesiumphosphat“ besonders, aber auch beim „Hydroxyl-Bobbierit“ ist es deutlich, daß kein Wasser aus dem Magnesiumhydroxyd abgegeben wird, da sonst beim tensimetrischen Abbau insgesamt 10 Mol bzw. 9,33 Mol

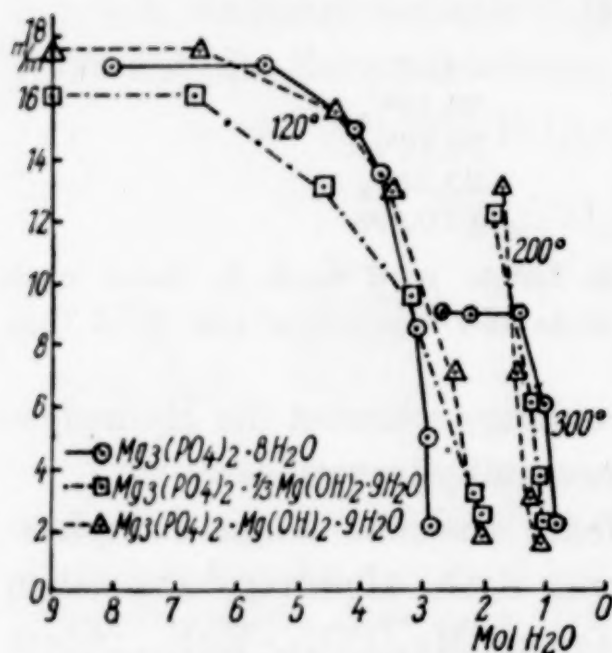


Fig. 2. Wasserabbaukurven der tertiären und der basischen Magnesiumphosphate

Wasser gefunden werden müßten. Da Magnesiumhydroxyd bei etwa  $200^\circ$  bereits einen Wasserdampfdruck von 1 Atm. besitzt<sup>1)</sup>, so können in den neuen Verbindungen also keine Gemische zwischen tertiärem Magnesiumphosphat und Magnesiumhydroxyd vorliegen. Dieser Befund wird weiter gestützt durch die Beobachtung, daß das Konstitutionswasser in beiden Verbindungen sich erst bei etwa  $1000^\circ$  entfernen läßt.

Die tensimetrische Untersuchung zeigt also, daß es sich bei dem „basischen Magnesiumphosphat“ und dem „Hydroxyl-Bobbierit“ um definierte basische Magnesiumphosphate handelt, die allerdings bezüglich ihres Kristallwassers gewisse Ähnlichkeit aufweisen.

### 3. Röntgenographische Untersuchung

Eine mikroskopische Prüfung<sup>2)</sup> der Magnesiumphosphate hatte folgendes Ergebnis: Das tertiäre Magnesiumphosphat (dargestellt mit Tyrodelösung gemäß Abschnitt 1b) besteht aus kurzprismatischen, monoklinen Nadeln mit starker Doppelbrechung. Die Brechungsquotienten sind in einer Richtung etwas größer als 1,541, in der dazu senkrechten Richtung bedeutend kleiner als 1,541, wie man bei der

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER, Tabellen aus der allgem. u. anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 123.

<sup>2)</sup> Herrn Dr. habil. R. MOSEBACH, Frankfurt a. M. danke ich auch an dieser Stelle bestens für die mikroskopische Untersuchung.



Einbettung in Nelkenöl von  $n = 1,541$  erkennen kann. Die Substanz ist frei von Beimengungen, jedoch enthalten die Kristalle Einschlüsse.

Der „Hydroxyl-Bobbierit“ bildet kleine prismatische, dem monoklinen Kristallsystem angehörende Nadelchen, deren Brechungsquotienten und Doppelbrechung dem tertiären Magnesiumphosphat entsprechen. Die Substanz besteht nur aus diesen Nadelchen und ist frei von Beimengungen. Aus dem optischen Verhalten ergibt sich auch, daß die einzelnen Kristalle vollkommen homogen sind. Nach dem optischen Befund ist der Stoff mit dem tertiären Magnesiumphosphat identisch.

Das „basische Magnesiumphosphat“ besteht aus meist sphärolithisch monoklin kristallisierter Substanz, die ziemlich stark doppelbrechend ist. Die Brechungsquotienten sind in beiden Richtungen kleiner als 1,541. Das „basische Magnesiumphosphat“ ist nach der optischen Prüfung vom tertiären Magnesiumphosphat und vom Hydroxyl-Bobbierit verschieden.

Zur weiteren Kennzeichnung der neuen basischen Magnesiumphosphate wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme aufgenommen<sup>1)</sup>. Es wurde mit Kupfer  $K_\alpha$ -Strahlung bei 38 kV und 26 mAmp. gearbeitet; der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm. Es zeigte sich, daß die Röntgendiagramme des tertiären Magnesiumphosphats und des Hydroxyl-Bobbierits untereinander übereinstimmen (vgl. Fig. 3, Diagramme 2 und 3). Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den oben angeführten optischen Feststellungen. Wie schon im Abschnitt 1c ausgeführt worden ist, kann es sich bei dem Hydroxyl-Bobbierit nicht um einen Apatit handeln. Diese Ansicht wird durch das Röntgendiagramm dieser Verbindung bestätigt, das keinerlei Ähnlichkeit mit dem Apatitdiagramm<sup>2)</sup> aufweist. Infolge der Kleinheit der Kristalle konnte eine vollständige Strukturanalyse leider nicht ausgeführt werden. Es wird daher die Annahme gemacht, daß im Hydroxyl-Bobbierit das Gitter des tertiären Magnesiumphosphats erhalten geblieben ist, und daß das Magnesiumhydroxyd in Lücken dieses Gitters eingebaut wird oder daß an die Stelle von  $\text{PO}_4$ -Gruppen OH-Gruppen getreten sind.

<sup>1)</sup> Fräulein Dr. ERNA HOFFMANN, Frankfurt a. M. spreche ich für die Röntgenaufnahmen und ihre Auswertung, sowie für anregende Aussprache meinen besten Dank aus.

<sup>2)</sup> M. MEHMEL, Z. phys. Chem. Abt. B, 15 (1932), 223; G. TRÖMEL, Z. phys. Chem. Abt. A, 158 (1932), 422.

Weitgehende Übereinstimmung der Röntgendiagramme, wie die eben beschriebene, fanden F. ZAMBONINI und A. FERRARI<sup>1)</sup> beim tertiären Bleiphosphat und dem Pyromorphit  $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ , so daß sie annehmen, daß sich das Bleichlorid nur in die Strukturzwischenräume des Bleiphosphats einlagert, ohne daß dessen Gitter sehr verändert wird.

Das Röntgendiagramm des „basischen Magnesiumphosphats“ (Fig. 3, Diagramm 4) unterscheidet sich deutlich von den Diagrammen des tertiären Magnesiumphosphats und des Hydroxyl-

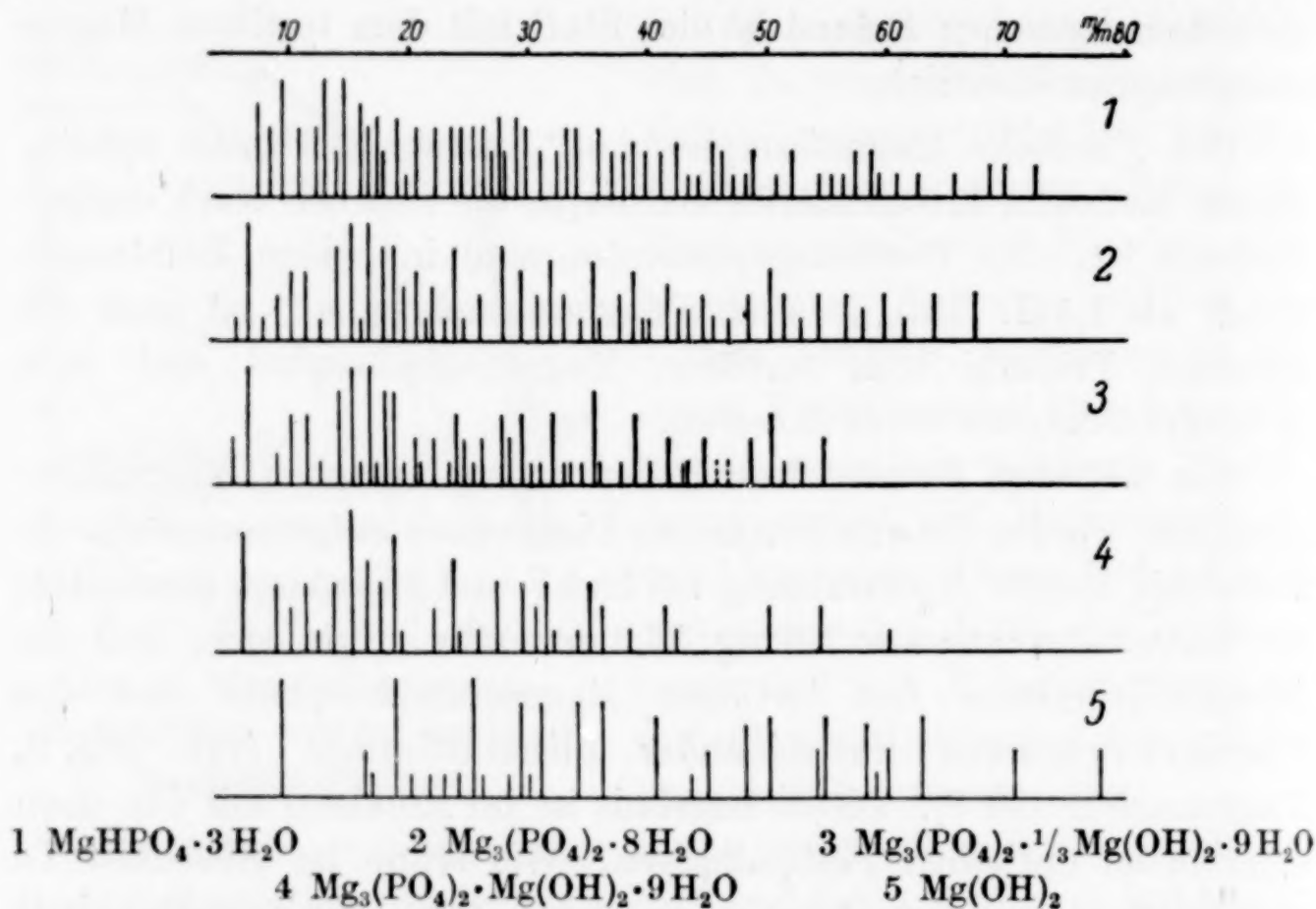


Fig. 3. Röntgendiagramme der basischen Magnesiumphosphate

Bobbierits. Im „basischen Magnesiumphosphat“ liegt ein neues Gitter vor, was sich auch bereits durch die eigene Kristallform ausdrückt (vgl. oben).

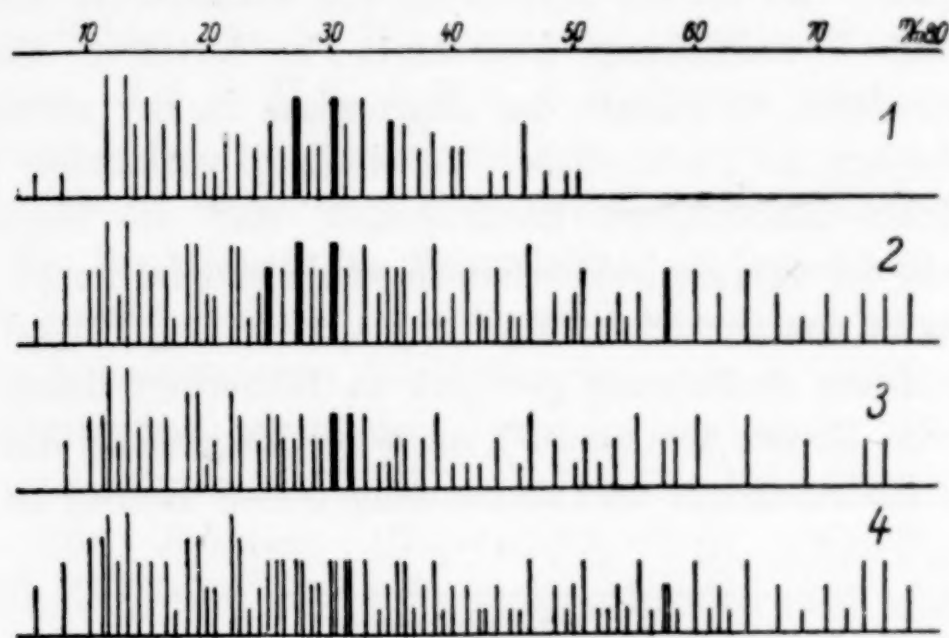
In allen Diagrammen fehlen die Linien des Magnesiumhydroxyds (Fig. 3, Diagramm 5), so daß auch die röntgenographische Untersuchung die Befunde aus dem Verhalten der basischen Magnesiumphosphate beim Wasserabbau bestätigt, wonach in diesen Verbindungen keine Gemische aus tertiärem Magnesiumphosphat mit Magnesiumhydroxyd vorliegen. Wird dagegen Magnesiumhydroxyd mit tertiärem Magnesiumphosphat im Verhältnis des Hydroxyl-

<sup>1)</sup> F. ZAMBONINI u. A. FERRARI, Atti. R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 7 (1928), 283; Chem. Zbl. 28 I, S. 2796.



Bobbierits gemischt, so sind die stärksten Linien des Magnesiumhydroxyds im Röntgendiagramm dieses Gemisches erkennbar.

Nach der Abgabe des Kristallwassers, d. h. also oberhalb von  $400^{\circ}$  bzw. beim Erhitzen auf  $1000^{\circ}$  gehen das tertiäre und die basischen Magnesiumphosphate in eine neue Kristallart über, die einem wasserfreien tertiären Magnesiumphosphat zukommt (vgl. Fig. 4, Diagramm 1—3). Dieses wasserfreie, tertiäre Magnesiumphosphat, dessen Röntgendiagramm in Fig. 4, Diagramm 4 abgebildet ist, ist in reiner Form sowohl aus dem äquivalenten Gemisch von Magnesiumpyrophosphat und Magnesiumoxyd wie auch aus



1  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3} \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bei  $400^{\circ}$

2  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3} \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bei  $1000^{\circ}$

3  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bei  $1000^{\circ}$       4  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  aus Schmelzen

Fig. 4. Röntgendiagramme der auf  $1000^{\circ}$  erhitzten Präparate

einem äquivalenten Gemisch von „Hydroxyl-Bobbierit“ mit sekundärem Magnesiumphosphat erschmolzen worden. Beide Schmelzen erweisen sich im Röntgendiagramm als völlig identisch.

Auf den Diagrammen der auf  $1000^{\circ}$  erhitzten basischen Magnesiumphosphate sind die Linien des Magnesiumoxyds nicht sichtbar, das aus dem Magnesiumhydroxyd gebildet werden sollte. Dessen Menge beträgt beim angenommenen Erhitzungsprodukt  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgO}$  aus dem „basischen Magnesiumphosphat“ jedoch nur 13%. Diese Menge ist für die Erkennung auf dem Röntgendiagramm entweder noch zu gering, oder das Magnesiumoxyd ist in Lücken des Gitters des wasserfreien tertiären Magnesiumphosphates derart eingebaut, daß keine Interferenzen des Magnesiumoxyds auftreten.

Die Befunde dieser Arbeit sind in Übereinstimmung mit denen von H. WINTER<sup>1)</sup>, der im System  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgF}_2$  keinen Apatit, sondern nur den Wagnerit  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{MgF}_2$  gefunden hat. Entsprechend dem gegenüber dem Calcium viel kleineren Ionenradius des Magnesiums vermag dieses keinen echten Apatit zu bilden.

#### 4. Der Zustand des Magnesiums in der anorganischen Knochensubstanz

Die Versuche haben gezeigt, daß das Magnesium in der anorganischen Knochensubstanz bestimmt nicht als Magnesiumcarbonat vorliegen kann (vgl. Abschnitt 1 b). Auch gibt es keinen Magnesium-Hydroxylapatit. Da bei der Hydrolyse von sekundärem Magnesiumphosphat mit Tyrodelösung (Abschnitt 1 b) tertiäres Magnesiumphosphat entsteht, so könnte das Magnesium in der anorganischen Knochensubstanz in Form dieser Verbindung vorhanden sein. Es scheint jedoch näherliegend anzunehmen, daß die kleine Menge Magnesium in der anorganischen Knochensubstanz isomorph an Stelle von Calcium in das Gitter des Hydroxylapatits  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  eingebaut ist. Diese Auffassung gewinnt an Sicherheit durch die Beobachtung von H. ZUR STRASSEN<sup>2)</sup>, nach der Magnesium das Calcium in Silikaten bis zu einem verhältnismäßig hohen Betrag zu ersetzen vermag.

#### 5. Zusammenfassung

Sekundäres Magnesiumphosphat bildet durch Hydrolyse bei 37°

1. mit Tyrodelösung tertiäres Magnesiumphosphat,
2. mit Wasser „Hydroxyl-Bobbierit“  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\frac{1}{3}\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
3. mit 0,01 n-NaOH „basisches Magnesiumphosphat“  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Kennzeichnung der basischen Verbindungen wird ein tensimetrischer Wasserabbau sowie eine optische und röntgenographische Untersuchung durchgeführt.

<sup>1)</sup> H. WINTER, Dissertation Leipzig, 1913.

<sup>2)</sup> H. ZUR STRASSEN, Angew. Chem. 49 (1936), 155 und briefliche Mitteilung.

**Frankfurt a. M.,** Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1936.



## Das reziproke Salzpaar $(K_2-Ca)(Cl_2-SO_4)$

Von ERNST JÄNECKE und WILLI MÜHLHÄUSSER

Mit 4 Figuren im Text

Gegenüber der großen Zahl der Untersuchungen über das Verhalten von Salzen, die in Wasser eine doppelte Umsetzung nach dem Schema  $M_1S_1 + M_2S_2 = M_1S_2 + M_2S_1$  ermöglichen, sind die Untersuchungen der Systeme dieser Art ohne Wasser außerordentlich gering. Es ist dieses eine Vernachlässigung, die zu bedauern ist, da auch die Reaktionen im Schmelzfluß oft erhebliches Interesse haben, oft anders sind als in wäßriger Lösung und besonders auch wegen des Auftretens von Verbindungen oder in geringerem Maße von Mischkristallen erhebliches Interesse darbieten. Die Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (114) enthalten im Hauptband I (S. 625) nur die drei Systeme  $(Na_2-Ca)(Cl_2-CO_3)$ ,  $(Na_2-K_2)(Cl_2-SO_4)$ ,  $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$  und in den Ergänzungsbänden noch einige andere. Nicht erwähnt sind eine Anzahl besonders von russischen Forschern durchgeführte schöne Untersuchungen. Diese beziehen sich auf Halogensalze, Nitrate und Sulfate von Alkalien, Ag, Hg, Tl.

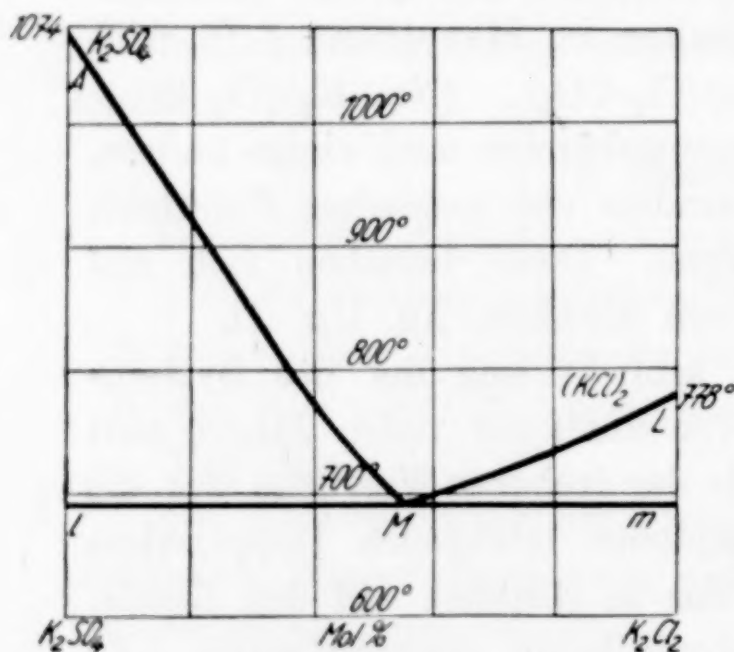
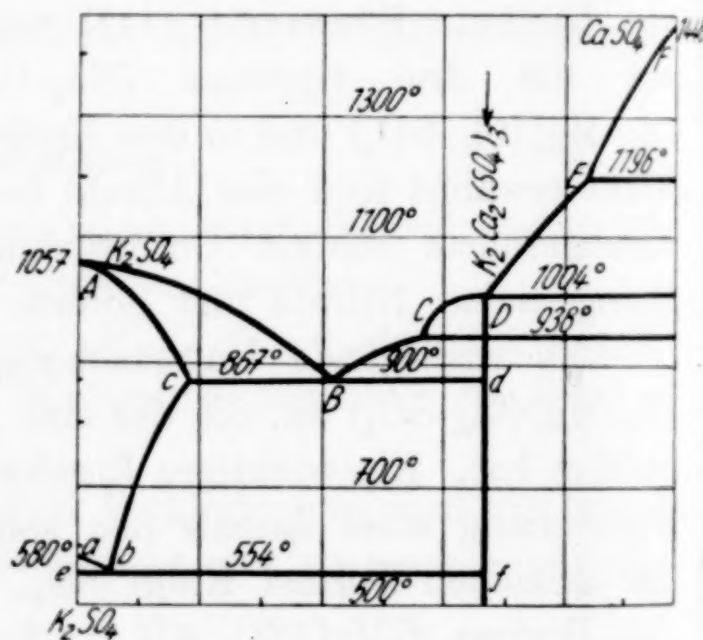
Die vorliegende Untersuchung schließt sich der des Systems  $(K_2-Mg)(Cl_2-SO_4)$  an, die der eine von uns<sup>1)</sup> vor vielen Jahren ausgeführt hat. Ein wichtiges Ergebnis der früheren Versuche war die Feststellung eines damals neu gefundenen tetragenen Doppelsalzes der einfachen Formel  $KMgClSO_4$ , das in Hinblick auf den Kainit, das Hydrat  $KMgClSO_4 \cdot 3H_2O$ , Anhydrokainit genannt wurde. Es ist nun denkbar, daß sich beim Ersatz der beiden Metalle K und Mg dieser Verbindung oder der Anionen durch andere diesen ähnliche ebenfalls einheitliche Salze bildeten. In bestimmten Fällen, z. B. bei  $KMgBrSO_4$ , wird solches auch gewiß der Fall sein. Von Interesse wäre es, wenn bei Ersatz von Mg durch Ca auch ein Doppelsalz aufträte. Die folgende Untersuchung bezweckte deswegen das Zustandsbild von  $(K_2-Ca)(Cl_2-SO_4)$  festzustellen und damit auch diese Frage zu lösen.

<sup>1)</sup> ERNST JÄNECKE, Z. phys. Chem. 80 (1912), 1; Kali 137 (1913).

## Die binären Grenzsysteeme

Zur Wiedergabe des Schmelzbildes benutzt man bekanntlich nach JÄNECKE<sup>1)</sup> ein quadratisches Prisma. Die quadratische Grundfläche gibt das Mischungsverhältnis der Salze nach der Formel  $x \text{ Ca} \cdot (100 - x) \text{K}_2 \cdot y \text{ SO}_4 \cdot (100 - y) \text{Cl}_2$  in Molekülprozenten und die Ordinate des Prismas die Temperaturen an. Die Grenzflächen des Prismas beziehen sich alsdann auf die binären Grenzsysteeme. Ist das gesamte Schmelzbild bekannt, so gibt eine Projektion der Erstarrungsfläche auf die Grundfläche bei Einzeichnung gleicher Erstarrungstemperatur eine quadratische Darstellung, die das Verhalten aller Gemische im ternären System  $(\text{K}_2\text{-Ca})(\text{Cl}_2\text{-SO}_4)$  gut erkennen läßt. Ein Auftreten der bei Salzen seltener vorkommenden Mischkristalle ist auch hier, für reziproke Salzpaare, bei der Wiedergabe im Quadrat besonders zu vermerken.

Die vier binären Grenzsysteeme sind in vorliegendem Falle  $(\text{KCl})_2\text{-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ ,  $(\text{KCl})_2\text{-CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2\text{-CaSO}_4$ , die in der angegebenen Art in Molekülprozenten dargestellt werden müssen. Die Fig. 1—3 geben die drei ersten Systeme an. Das System

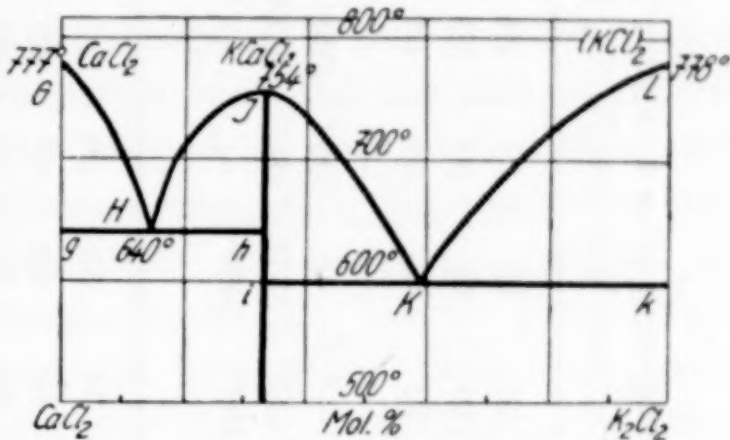
Fig. 1.  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{Cl}_2$ Fig. 2.  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ 

$\text{CaCl}_2\text{-CaSO}_4$  ist noch nicht besonders untersucht, es wird ein einfaches Eutektikum nahe  $\text{CaCl}_2$  aufweisen. Auch  $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{SO}_4$  hat, wie die Fig. 1 zeigt, ein solches. Die beiden anderen Systeme haben gleichartig zusammengesetzte Verbindungen  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cl}_6 = \text{KCaCl}_3$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Die Verbindung  $\text{KCaCl}_3$  schmilzt ausgesprochen kongruent, so daß sich für  $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{-CaCl}_2$  zwei Eutektika H und K ergeben. Das System der Sulfate zeigt einige Besonderheiten. Die

<sup>1)</sup> ERNST JÄNECKE, Z. anorg. Chem. 51 (1906), 132.



Verbindung  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  kann als gerade noch kongruent schmelzend angesehen werden, so daß ihr Schmelzpunkt (D) als zusammenfallend mit dem eutektischen Punkte zwischen ihr und der Verbindung  $CaSO_4$  angesehen werden kann. Dieser eigentümliche Fall findet sich bei binären Systemen öfter. Außerdem hat die Verbindung eine Umwandlungstemperatur bei  $938^\circ$ . Auch beide einfachen Salze haben solche,  $CaSO_4$  bei  $1196^\circ$  und  $K_2SO_4$  bei  $580^\circ$ . Bemerkenswert ist noch die Bildung von Mischkristallen bis etwa 18% (C) nach  $K_2SO_4$  in den  $K_2SO_4$ -reichen Gemischen, eine Erscheinung, die bei Sulfatschmelzen mehrfach beobachtet wird. Infolgedessen liegt auch im binären System die Umwandlungstemperatur bei  $554^\circ$  und nicht wie beim reinen  $K_2SO_4$  bei  $580^\circ$ , im ternären System wird sie, was hier bereits erwähnt werden soll, weiter auf  $548^\circ$  erniedrigt.

Fig. 3.  $CaCl_2-K_2Cl$ 

Bei der Untersuchung der ternären Gemische wurden reine Substanzen verwendet. Anhydrit wurde durch Glühen von reinem Gips im Platintiegel hergestellt. Es wurden im ganzen 60 Gemische untersucht, die in der folgenden Tabelle vermerkt sind. Von diesen wurden bei jedem Versuch 45—50 g im Platintiegel geschmolzen und alsdann Abkühlungskurven aufgenommen. Andere Tiegel erwiesen sich als unzuweckmäßig. Ein Nickeltiegel wurde spröde, solche aus Porzellan wurden beim Wiedererhitzen der erstarrten Schmelze gesprengt. Bei Benutzung eines eisernen Tiegels zeigte sich Schwarzfärbung der Schmelze infolge Reduktion der Sulfate und Bildung von Schwefel-eisen. Die Temperaturen wurden mit stets dem gleichen Platin-Platinrhodium-Thermoelement beobachtet, das durch die Schmelzpunkte von  $KCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Zn$  und  $Sb$  kontrolliert war. Zum Erhitzen diente ein elektrisch geheizter Widerstandsofen, in dem auf einem Diatomitstein der Platintiegel stand. Der Ofenraum war oben anfangs (Vers. 1—10, Tabelle 1) mit Asbestpappe, später mit einem 8 cm dicken Diatomitstein zugedeckt, durch die das Thermoelement geführt war. Bei den Versuchen 1—12 wurde das Thermoelement mit Schutzrohr versehen in die Schmelze eingeführt. Bei den weiteren Versuchen waren die Drähte des Thermoelements bis wenig oberhalb

Tabelle 1

I = Versuchsnummern; II = Mol-% Ca; III = Mol-% SO<sub>2</sub>; IV = erste Verzögerung (*d* = deutlich); V = zweite Verzögerung; VI = dritte Verzögerung (Halten); VII = vierte Verzögerung (Umwandlung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Mischkristalle)

I..	1	2	6	7	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
II..	25	50	55	66,7	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	20	20	20	20
III..	25	50	55	66,7	10	20	30	40	50	60	70	80	30	40	50	60	70	80
IV..	—	—	—	—	—	701°	720°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V..	—	768°	873°	996°	<i>d</i> 739°	<i>d</i> 660°	<i>d</i> 690°	<i>d</i> 660°	<i>d</i> 660°	—	—	—	705°	690°	695°	—	—	—
VI..	<i>d</i> 681°	681°	681°	681°	<i>d</i> 686°	638°	—	<i>d</i> 646°	640°	650°	<i>d</i> 655°	<i>d</i> 637°	<i>d</i> 680°	<i>d</i> 676°	<i>d</i> 646°	646°	646°	646°
VII..	—	—	—	—	—	—	—	—	—	553°	552°	543°	—	—	543°	553°	553°	548°

I..	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
II..	20	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40	40	40	40	40	50
III..	90	10	20	40	50	60	70	80	90	10	20	30	50	60	70	80	90	90
IV..	—	690°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	900°
V..	700°	641°	<i>d</i> 669°	<i>d</i> 604°	<i>d</i> 680°	—	—	—	825°	748°	739°	797°	—	767°	796°	815°	900°	—
VI..	646°	<i>d</i> 580°	<i>d</i> 550°	—	645°	<i>d</i> 648°	<i>d</i> 646°	<i>d</i> 640°	—	582°	<i>d</i> 582°	583°	668°	680°	664°	640°	636°	636°
VII..	—	—	—	—	—	548°	548°	<i>d</i> 548°	548°	—	—	—	—	—	—	—	—	—

I..	42	43	44	45	46	47	48	49	51	52	53	54	55	56	57	58	59
II..	50	50	50	50	50	50	50	50	60	60	60	60	60	60	60	60	60
III..	80	70	60	50	40	30	20	10	10	20	30	40	50	60	70	80	90
IV..	862°	836°	840°	840°	830°	800°	749°	647°	<i>d</i> 687°	<i>d</i> 656°	838°	885°	911°	929°	929°	—	<i>d</i> 905°
V..	—	—	—	—	672°	—	—	—	—	—	—	—	<i>d</i> 666°	—	720°	<i>d</i> 822°	660°
VI..	667°	679°	680°	683°	586°	<i>d</i> 582°	<i>d</i> 582°	582°	<i>d</i> 580°	<i>d</i> 582°	<i>d</i> 582°	<i>d</i> 582°	<i>d</i> 587°	<i>d</i> 680°	<i>d</i> 679°	680°	<i>d</i> 624°

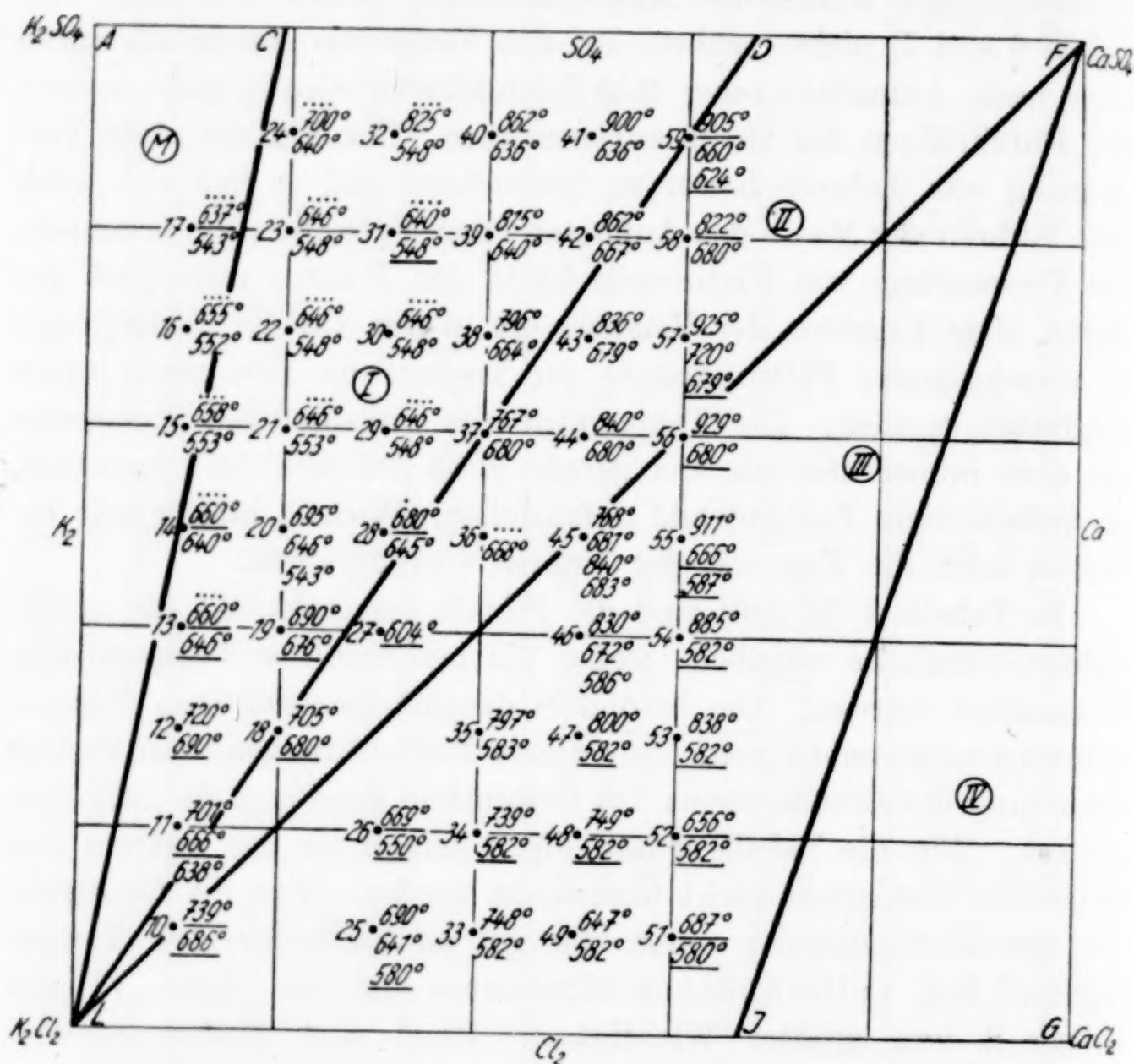


der Salzschnmelze isoliert und führten von hier blank in die geschnmolzene und erstarrende Masse. Um die ungleichmäßige Temperatur in der Salzschnmelze wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit auszugleichen, wurde bei den Versuchen 18—32 6 g Platinwolle in die Masse mit eingeschmolzen. Die Beobachtung der Haltezeiten wurde hierdurch zwar etwas schärfer, doch wurde bei den weiteren Versuchen von 33 an die Platinwolle wieder weggelassen. Bei den Beobachtungen wurde die Masse zunächst (außer bei den Versuchen 6 und 7) nicht gerührt. Bei den Versuchen von 37 an wurde dann nach Aufnahme einer Abkühlungskurve ohne, eine weitere mit Durchrühren der Masse aufgenommen. Der Eintritt einer Verzögerung war dadurch besser zu beobachten und es ließ sich auch beim Rühren der Masse das Auftreten einer Kristallisation erkennen. Die Verwendung von Platinwolle hätte das Rühren unmöglich gemacht. Das Ergebnis der Versuche ist in der Tabelle niedergelegt. In verschiedenen Fällen konnte die beginnende Erstarrung nicht festgestellt werden. Die Temperatur des vollständigen Erstarrens war aber immer deutlich und gerade diese ließ sich dazu benutzen, ein vollständiges Zustandsbild aufzustellen. Wichtig hierfür war besonders auch die Kenntnis der binären Grundsysteme.

In Tabelle 2 (S. 246) sind die Punkte vermerkt, die die untersuchten Gemische angeben, wobei die beobachteten Temperaturen hinzugefügt wurden. Die besonders deutlich beobachteten Temperaturen sind unterstrichen. Aus diesen Beobachtungen wurde unter Benutzung der Grenzsysteine das Gesamtbild der Fig. 4 (S. 247) konstruiert. Wie die Tabelle 2 und Fig. 4 zeigen, ist das System mit Ca-reichen Gemischen nicht untersucht worden. Für die Konstruktion der Zustandsfehler waren die gut zu beobachtenden Temperaturen des vollständigen Erstarrens in der Zeile VI der Tabelle 2 von größter Wichtigkeit. Diese sind Erstarrungstemperaturen ternärer Eutektika. Aus der Tabelle 2 erkennt man deutlich, wie die Temperaturen von 646, 680 und 582° wiederkehren. Die Temperatur von 646° bezieht sich auf Gemische im Gebiet I mit einem Eutektikum von Mischkristallen nach  $K_2SO_4$  und den Verbindungen  $KCl$  und  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  als Bodenkörper. Bei 680° liegt ein Eutektikum mit  $KCl + CaSO_4 + K_2Ca_2(SO_4)_3$  des Gebietes II vor, bei 582° mit  $KCl + CaSO_4 + KCaCl_3$  des Gebietes III. Die Lage der Eutektika dürfte ziemlich genau sein. In einem Gebiete M, das durch ein Dreieck dargestellt wird mit  $(KCl)_2$ ,  $K_2SO_4$  und den Grenzmischkristall (C) nach  $K_2SO_4$  als Eckpunkten, liegt nach voll-

ständigem Erstarren kein Eutektikum vor. Die Gemische erstarren bei Temperaturen zwischen 690 und 646° vollständig unter Bildung eines Gemisches von KCl und Mischkristallen von  $K_2SO_4$  mit  $CaSO_4$ . Die binären Eutektika N und O zwischen KCl mit  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  und  $CaSO_4$  sind praktisch dieselben wie die der unmittelbar benachbarten ternären Eutektika 1 und 2. Die Gebiete für die beiden Formen der

Tabelle 2. Beobachtete Temperaturen



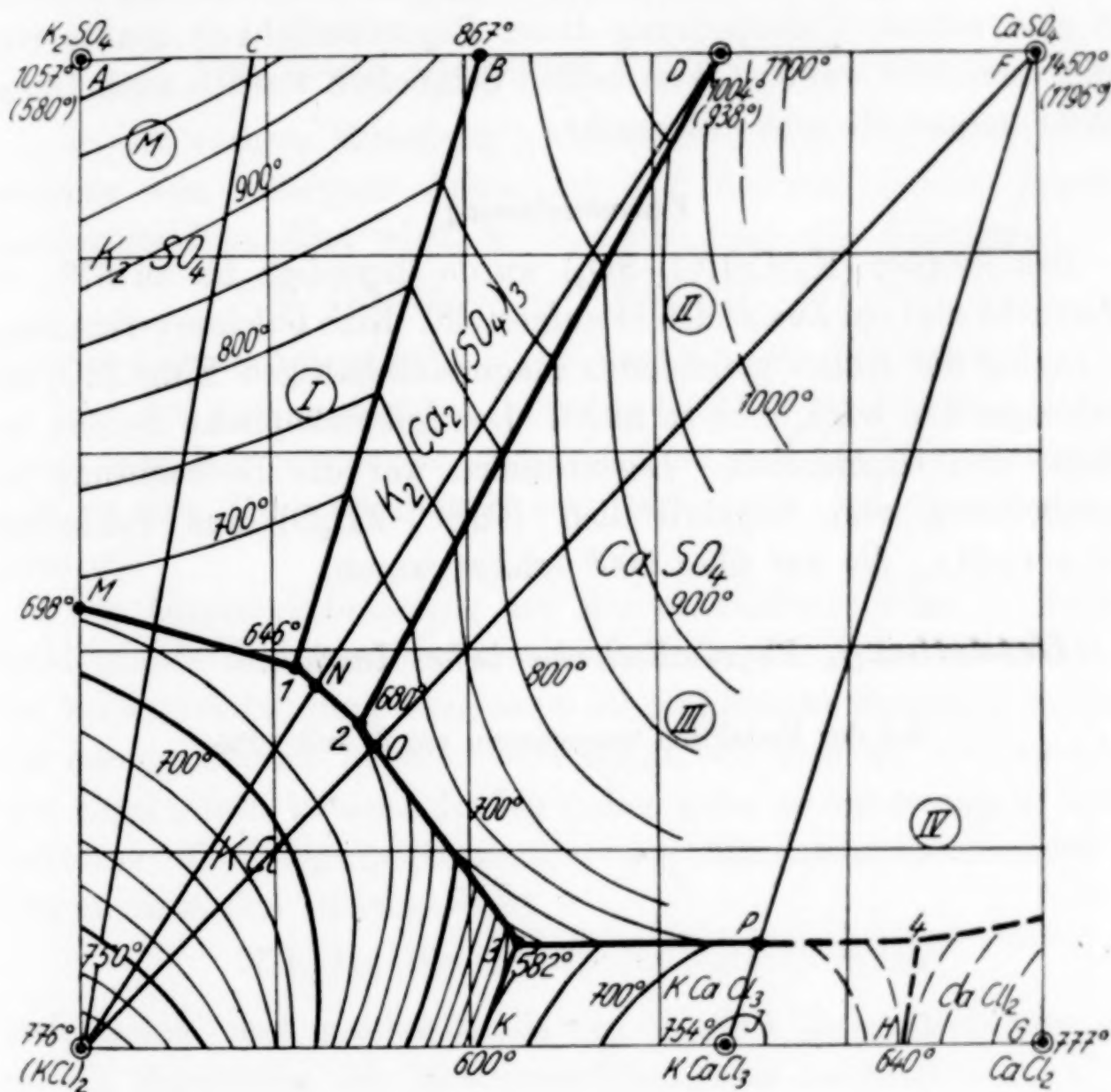
Verbindungen  $CaSO_4$  und  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  sind nicht besonders abgegrenzt. Bei Gemischen mit  $K_2SO_4$  als Bodenkörper wurde dessen auf 548° erniedrigte Umwandlungstemperatur in dem Ausscheidungsgebiet für  $K_2SO_4$  beobachtet. Die Untersuchungen zeigen deutlich, daß es eine  $KMgClSO_4$ -gleiche Verbindung  $KCaClSO_4$  nicht gibt.

Zur Ergänzung der thermischen Untersuchungen wurden noch zwei Gemische optisch untersucht<sup>1)</sup>. Die eine hatte eine Zusammensetzung 50  $K_2$ , 50  $Ca$ , 75  $SO_4$ , 25  $Cl_2$  und mußte nach dem Erstarren

<sup>1)</sup> Herrn Dr. FR. DREXLER sagen wir für seine Hilfe besten Dank.



aus der Verbindung  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  eingebettet in ein Eutektikum dieser mit KCl bestehen. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte dieses. Es zeigten sich ganz vereinzelt noch nadelförmige, angefressene trübe Reste einer Verbindung, die vermutlich einmal Gips gewesen war. Wegen ihrer Rauheit war die Bestimmung der optischen Konstanten nicht möglich. Bei der Beobachtung der Auflösung in Wasser

Fig. 4.  $(K_2-Ca)(Cl_2-SO_4)$ 

unter dem Mikroskop wurde ein langsamer Zerfall beobachtet, wobei die genannten angefressenen Kristallreste hinterblieben. Die Lösung scheidet KCl, Gips und  $K_2SO_4$  aus. Diese Untersuchung zeigte, daß der verwendete geblühte Gips offenbar nicht vollständig wasserfrei geworden war. Von noch größerem Interesse war der Befund bei einem Gemisch  $KCl + CaSO_4$ . Wie zu erwarten, bestand die erstarrte Schmelze aus Anhydrit, zusammengekittet mit ganz wenig Eutektikum aus  $CaSO_4$  und KCl. Sehr eigentümlich war aber das Auftreten eindeutig bestimmter Gipskristalle, die bis 4 mm lang

waren und sich im Oberteil der Schmelze befanden. Das verwandte  $\text{CaSO}_4$  enthielt bei Herstellung dieser Schmelze 2%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Ausscheidung der langen Kristalle von Gips beim Erstarren der Schmelze konnte sogar mit bloßem Auge gut beobachtet werden. Es ergibt sich also, daß aus homogenen Schmelzen, die über  $900^\circ$  erhitzt waren, bei Temperaturen, die ganz bestimmt über  $680^\circ$  lagen, noch Gips, die wasserhaltige Verbindung  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zur Ausscheidung kommt. Auf eine weitere Untersuchung dieser Eigentümlichkeit mußte vorläufig verzichtet werden. Von beiden Schmelzen wurden auch Dünnschliffe hergestellt und untersucht.

#### **Zusammenfassung**

Das System  $(\text{K}_2\text{-Ca})(\text{Cl}_2\text{-SO}_4)$  wurde thermisch bis zu 67% Ca untersucht und ein Zustandsbild aufgestellt. Eine Calciumverbindung, die analog der früher gefundenen magnesiumhaltigen  $\text{KMgClSO}_4$  zusammengesetzt wäre, gibt es nicht. Der mikroskopische Befund bestätigte den thermischen. Eigentümlich war die Beobachtung der Ausscheidung von Gipskristallen ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aus Schmelzen  $\text{KCl} + \text{CaSO}_4$ , die auf über  $900^\circ$  erhitzt waren.

**Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1936.



## Mercurosalze und deren Amidoverbindungen

(Zweite Mitteilung)

VON ELLEN GLEDITSCH UND TH. F. EGIDIUS

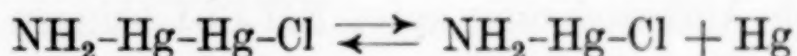
In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, daß bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Kalomel primär Mercuroamidochlorid gebildet wird, welches sich nach der Gleichung



zersetzt (disproportioniert). Diese Reaktion ist umkehrbar.

Bei der entsprechenden Nitratverbindung fanden wir, daß die Zersetzung fast momentan stattfindet, so daß wir hier die primäre Bildung des Mercuroamidonitrates bloß nach Analogie annehmen könnten.

Die Disproportionierung des Mercuroamidochlorides in Mercuriamidochlorid und metallisches Quecksilber, und dabei die Frage, ob die Mercuroverbindung überhaupt als einheitliche Substanz existiert, hat bereits manche Autoren beschäftigt, die aber zu widersprechenden Ergebnissen kamen. Es lag daher nahe zu untersuchen, welche Faktoren die Disproportionierung des Mercuroamidochlorides bedingen, bzw. das Gleichgewicht



beeinflussen, und gegebenenfalls den Einfluß dieser Faktoren auch auf die Zersetzung des Mercuroamidonitrates nachzuprüfen.

### Mercuroamidochlorid

Zunächst wurde Kalomel mit einem geringen Überschuß an 2 n-Ammoniak amidiert, das erhaltene schwarze Präzipitat abgenutscht, mit Wasser nachgewaschen und während ganz kurzer Zeit im Dampfschrank getrocknet. Das Präparat zeigte sich vollständig haltbar; nach 6 Monaten war unterm Mikroskop kein metallisches Quecksilber zu sehen, und auch verdünnte, angesäuerte Jodkaliumlösung gab keine Spur Rotfärbung (von eventuell ge-

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 265.

bildetem Mercurijodid). In trockenem Zustande und bei Zimmertemperatur ist daher das Mercuroamidochlorid unzersetzt haltbar. Beim längeren Erhitzen auf  $105^{\circ}$  findet allmähliche Zersetzung statt, und zwar zu etwa 5% in 24 Stunden (durch Gewichtsverlust bestimmt).

Nun war bei den älteren Untersuchungen das schwarze Präzipitat wohl immer in Berührung mit der Amidierungsflüssigkeit geblieben, so daß die von einem Teil der älteren Forscher beobachtete Disproportionierung der Mercuroamidoverbindung wohl einem der Komponenten der Amidierungsflüssigkeit zugeschrieben werden muß. Diese Komponenten sind:

- a) Wasser,
- b) Chlorammonium,
- c) eventuell Spuren Nitrat,
- d) Ammoniak.

a) Reines Wasser hat auf die Zersetzung des schwarzen Präzipitates keinen Einfluß; auch unter Wasser aufbewahrt zeigt das Präparat nach mehreren Monaten mit Jodkaliumlösung keine Spur Rotfärbung.

b) Chlorammonium ist zwar in der Amidierungsflüssigkeit zugegen, aber immer im Verhältnis 1 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 1 Mol gebildetes Präzipitat. Von vornherein schien es nicht wahrscheinlich, daß diese konstante Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine schwankende Disproportionierung hervorrufen konnte. Aber Versuche zeigten auch, daß das schwarze Präzipitat nach Aufbewahrung unter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen verschiedener Konzentration mit Jodkaliumlösung keine Rotfärbung gibt.

c) Eine Verunreinigung des Kalomels mit Spuren eines basischen Mercuronitrates ist bei der üblichen Darstellungsweise aus Mercuronitrat und Chlornatrium nicht ausgeschlossen, und da sich das Mercuroamidonitrat als äußerst zersetzlich gezeigt hatte, lag die Vermutung nahe, daß eine Beimengung von Nitrat im angewandten Kalomel die schwankende Zersetzlichkeit des Mercuroamidochlorides herbeiführen könnte. Aber auch dieses ist nicht der Fall; nach tagelangem Aufbewahren unter sehr verdünnter, der Konzentration einer möglichen Verunreinigung entsprechenden Ammoniumnitratlösung gab das schwarze Präzipitat keine Rotfärbung mit Jodkaliumlösung.

d) Bleibt schließlich das Ammoniak, welches immer im Überschuß und in verschiedenen Konzentrationen angewandt wurde.



Vorversuche zeigten, daß tatsächlich ein  $\text{NH}_3$ -Gehalt der Amidierungsflüssigkeit die Disproportionierung des Mercuroamidochlorides hervorruft. Eine rein quantitative Bestimmungsmethode für den Fortschritt der Disproportionierung haben wir nicht finden können, da sowohl die Mercuroamido- wie auch die Mercuriamidoverbindung in der Amidierungsflüssigkeit unlöslich ist und die Anwendung etwaiger anderer Lösungsmittel störende Nebenreaktionen und Umkehrung der Disproportionierung zur Folge hat. Wir stellten aber Gemenge von Mercuroamidochlorid und Mercuriamidochlorid in den einer Disproportionierung von bzw. 10, 20, 30 und 40% entsprechenden Verhältnissen her; nach Zusammenreiben mit Wasser und Abfiltrieren wurden kleine Mengen dieser Niederschläge sowohl in einer Porzellanschale wie auf einem Objektglas tropfenweise mit angesäuerter Jodkaliumlösung versetzt; der Grad der Rotfärbung gab einen Anhaltspunkt zum Vergleich des Fortschrittes der Disproportionierung. Durch folgenden Versuch konnten wir dann den Einfluß des Ammoniakgehaltes der Amidierungsflüssigkeit nachweisen:

Eine Anzahl Portionen zu etwa 0,454 g  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$  (1 Millimol) wurden mit je 10 mL 0,1 mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (ebenfalls 1 Millimol) und mit verschiedenen, aus Tabelle 1 ersichtlichen Mengen Am-

Tabelle 1  
Einfluß der  $\text{NH}_3$ -Konzentration der Amidierungsflüssigkeit auf die  
Zersetzung des Amidochlorids

Nr.	Millimole auf 50 mL.			In bezug auf $\text{NH}_3$ war die Lösung	Zersetzung (geschätzt)	
	$\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_3$		nach 7 Tagen in %	nach 14 Tagen in %
1	1,0	1,0	0,5	0,01 molar	10—15	etwa 25
2			1,0	0,02 „		
3			2,0	0,04 „		
4			5,0	0,10 „		
5			10,0	0,20 „		
6			20,0	0,40 „		
7			40,0	0,80 „		
8			80,0	1,60 „		
9			400 0	8,00 „		

moniak versetzt und das Ganze auf 50 mL. aufgefüllt. Nach 7 Tagen in einer ersten Serie und nach 14 Tagen in einer zweiten Serie wurde abfiltriert, und kleine Mengen des Präzipitates wurden sowohl in einer Porzellanschale wie auf einem Objektglas tropfenweise mit angesäuerter Jodkaliumlösung versetzt.

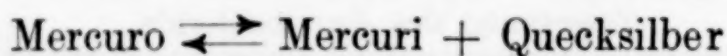
Es zeigt sich nun, daß die Konzentration des Ammoniaks kaum die Disproportionierung beeinflußt, wohl dagegen die Zeitdauer:

nach 7 Tagen waren sowohl in der 0,01 mol. wie in der 1,6 mol. Lösung schätzungsweise zwischen 10 und 15% der Mercuroverbindung disproportioniert worden, während nach 14 Tagen, unabhängig von den Ammoniakmengen, etwa 25% disproportioniert waren. Jedenfalls war der große Unterschied im Verhalten der Jodkaliumlösung gegenüber einerseits zwischen einer 0,00 mol. (Wasser; keine Disproportionierung) und einer 0,01 mol. Lösung und andererseits zwischen einer 0,01 mol. und einer 1,6 mol. Lösung sehr auffallend.

Es folgt hieraus, daß die Disproportionierung des Mercuriamidochlorides in der Amidierungsflüssigkeit schon von einem sehr geringen Ammoniaküberschuß hervorgerufen wird und dann mit der Zeit aber unabhängig von der Ammoniakkonzentration fortschreitet. Selbstverständlich muß dabei eine Fremdsubstanz, welche eine der entstehenden Komponenten bindet — wie z. B. Goldblech das metallische Quecksilber — die Disproportionierung beschleunigen.

#### Mercurioamidonitrat

Bei der Nitratverbindung muß die fast momentan vor sich gehende Disproportionierung der Löslichkeit des sich dabei bildenden Mercuriamidonitrates in dem stets anwesenden ammoniakalischen Ammoniumnitrat zugeschrieben werden, da ersteres dabei der Reaktion entzogen und demzufolge das Gleichgewicht



nach rechts verschoben wird.

Wenn daher auch beim Nitrat die Ammoniakkonzentration der Lösung die Disproportionierung beeinflussen sollte, so kann solches nur in der Weise geschehen, daß die Ammoniakkonzentration primär die Löslichkeit des Mercuriamidonitrates im an und für sich stets in äquivalenter Menge vorhandenen Ammoniumnitrat, und dadurch erst sekundär die Disproportionierung beeinflußt. Da beim Nitrat der Zersetzungsgrad quantitativ verfolgt werden kann durch Messung — z. B. titrimetrisch gegen eingestellte Jodkaliumlösung — des Mercurigehaltes des Filtrates, lag es nahe, den Einfluß des Ammoniakgehaltes der Amidierungsflüssigkeit auf die Disproportionierung auch beim Nitrat zu untersuchen.

Folgender Versuch wurde angestellt: je 10 mL. einer etwas freie  $\text{HNO}_3$  enthaltenden 0,05 mol. Mercuronitratlösung wurden mit verschiedenen, aus Tabelle 2 ersichtlichen Mengen Ammoniak amidiert und das ganze auf 40 mL. aufgefüllt. Zur Amidierung waren



Tabelle 2  
Einfluß der NH<sub>3</sub>-Konzentration der Amidierungsflüssigkeit auf die  
Zersetzung des Amidonitrats

Nr.	Millimole auf 40 mL.				In bezug auf NH <sub>3</sub> war die Lösung	Zersetzung sowohl nach 1 Stunde wie nach 24 Stunden in %
	NH <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	freies NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>		
1	0,5	3,0	0,6	1,9	0,015 molar	0
2		4,0	1,6		0,04 „	etwa 3
3		10,0	7,6		0,19 „	„ 7
4		15,0	12,6		0,31 „	„ 13
5		20,0	17,6		0,44 „	„ 16
6		40,0	37,6		0,94 „	„ 53
7		60,0	57,6		1,44 „	„ 82

1 Millimol und zur Neutralisation der freien Salpetersäure weitere 1,4 Millimol NH<sub>3</sub> erforderlich. Es entstehen aus der Amidierung 0,5 und aus der Neutralisation 1,4, zusammen also 1,9 Millimol NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Abfiltriert wurde in einer ersten Serie nach 1, in einer zweiten Serie nach 24 Stunden; die im Filtrate gefundene Mercurimenge war aber in beiden Fällen bei gleicher NH<sub>3</sub>-Konzentration gleich. Es folgt hieraus, daß die Disproportionierung beim Nitrat innerhalb einer Stunde vor sich geht und daß sich dann ein Gleichgewicht einstellt, welches nur von der NH<sub>3</sub>-Konzentration abhängt. Bei einer Konzentration an Ammoniak von 0,015 mol. wurde kein Mercurisalz im Filtrate gefunden. Diese Tatsache ist ein Beweis für die primäre Bildung eines Mercuroamidonitrates bei der Amidierung von Mercuronitrat mit Ammoniak, ganz analog wie beim entsprechenden Chlorid. An der Luft aufbewahrt zeigt der Niederschlag aber sehr bald Disproportionierung; nach einer Stunde sind bereits unterm Mikroskop deutlich Quecksilberkügelchen zu sehen. Bei einer Ammoniakkonzentration der Amidierungsflüssigkeit von etwa 1,6 mol. findet vollständige Zersetzung des Mercuroamidonitrats statt.

Zusammenfassung

Mercuroamidochlorid, das Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Kalomel, ist eine einheitliche Substanz, welche in trockenem Zustande bei Zimmertemperatur vollständig haltbar ist.

In ammoniakalischer Flüssigkeit findet Disproportionierung statt, und zwar mit der Zeit steigend, aber unabhängig vom NH<sub>3</sub>-Gehalt der Flüssigkeit; eine Konzentration an Ammoniak von 0,01 mol. ruft bereits Disproportionierung hervor.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mercuronitrat wird primär das entsprechende Mercuroamidonitrat gebildet. In der Amidierungsflüssigkeit, und falls diese nicht stärker als 0,015 mol. an Ammoniak ist, ist die Verbindung haltbar; bei steigendem  $\text{NH}_3$ -Gehalt der Flüssigkeit findet entsprechend steigende Disproportionierung statt, unabhängig von der Zeit. Bei einem  $\text{NH}_3$ -Gehalt von etwa 1,6 mol. ist die Zersetzung vollständig. An der Luft zersetzt sich das Mercuroamidonitrat sehr schnell.

Bemerkenswert ist das gegensätzlich verschiedene Verhalten des Amidochlorids und des Amidonitrats gegen die  $\text{NH}_3$ -Konzentration der Amidierungsflüssigkeit. Dieses wird dem Umstande zugeschrieben, daß beim Amidochlorid die Zeit und die Gegenwart von Ammoniak die Disproportionierung direkt beeinflussen, dagegen beim Amidonitrat die  $\text{NH}_3$ -Konzentration primär die Löslichkeit des bei der Disproportionierung gebildeten Mercuriamidonitrats in Ammoniumnitrat, und erst dadurch sekundär die Disproportionierung selbst beeinflußt.

Zur Fortsetzung dieser Arbeit wurde uns von der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Oslo aus dem Nansenfonds ein Stipendium zur Verfügung gestellt, wofür wir dem Direktorium zu Dank verpflichtet sind.

**Oslo-Blindern**, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung. 21. Juli 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1936.



## Über ein basisches Galliumnitrat

Von N. A. PUŠIN und R. D. ŽIVADINOVIĆ

Ähnlich dem Aluminiumnitrat löst sich auch Galliumnitrat sehr leicht im absoluten Alkohol. Wenn man aber zu der alkoholischen Galliumnitratlösung absoluten Äther hinzufügt, so fällt aus der Lösung augenblicklich ein weißer, feiner Niederschlag aus.

Beim Erhitzen der so gewonnenen weißen Substanz im Reagenzglas, entweicht aus derselben Wasser, welches sich an den kälteren Stellen des Reagenzglases in Form von Wassertropfen kondensiert. Beim stärkeren Erhitzen entwickeln sich nitrose Gase. Nach kürzerem Glühen im Tiegel bleibt wasserfreies Galliumtrioxyd  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zurück.

Im Wasser löst sich die gewonnene Substanz unter Bildung eines weißen flockigen Niederschlags teilweise auf. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer. Beim Hinzufügen von wenig verdünnter Salpetersäure löst sich der flockige Niederschlag vollständig auf.

Das metallische Gallium (bezogen von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Aschersleben) wurde auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung behandelt. Die Galliumnitratlösung wurde darauf auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Kruste an der Oberfläche der Lösung eingedampft. Aus der so gewonnenen konzentrierten Lösung kristallisiert das Galliumnitrat bald nach dem Entfernen vom Wasserbad aus.

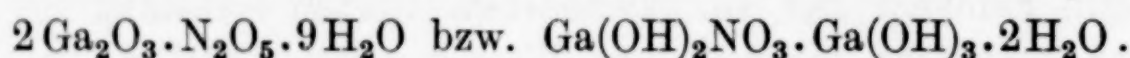
Die Kristalle des Galliumnitrats wurden auf dem Wasserbad bei  $40-50^\circ$  im absoluten Alkohol gelöst. Nachdem alles Galliumnitrat in Lösung gegangen ist, wurde der alkoholischen Lösung vorher über metallischem Natrium getrockneter Äther in großem Überschuß hinzugegeben. Nach kürzerem Stehenlassen wurde der Niederschlag auf einer Glasfilternutsche abfiltriert und mit trockenem Äther gut ausgewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag samt der Nutsche in einen Vakuumexsikkator ( $\text{CaCl}_2$ ) gebracht und evakuiert, bis praktisch auch die letzten Ätherreste entfernt waren.

Die so gewonnene Substanz wurde analysiert. Gallium wurde durch Glühen der Substanz als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und die  $\text{NO}_3$ -Gruppe mit Hilfe des LUNGE'schen Nitrometers quantitativ bestimmt.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0,1113 g Substanz gab 0,0646 g $\text{Ga}_2\text{O}_3$		
0,1539 g Substanz gab 0,0895 g $\text{Ga}_2\text{O}_3$		
0,1078 g Substanz gab 8,2 cm <sup>3</sup> NO bei 24° (754,5 mm, 23°)		
0,1232 g Substanz gab 9,7 cm <sup>3</sup> NO bei 21° (754,6 mm, 22°)		
	Ber.	Gef.
Für $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ }	43,24 % Ga	43,17 u. 43,26 % Ga
	19,23 % $\text{NO}_3$	19,2 u. 20,0 % $\text{NO}_3$

Dementsprechend hat das basische Galliumsalz, das auf oben beschriebene Weise gewonnen wurde, die Zusammensetzung:



Zum Unterschied vom Galliumtrinitrat, -trichlorid und vielen anderen Galliumsalzen ist dieses Salz nicht hygroskopisch und kann, da es eine leicht zugängliche und beständige Galliumverbindung darstellt, als Ausgangssubstanz zur Gewinnung anderer Galliumverbindungen dienen.

Für Aluminium, eines der nächsten Analogen des Galliums, hat A. DITTE<sup>1)</sup> ein basisches Salz gefunden, das seiner Zusammensetzung nach unserem Galliumsalz sehr ähnlich ist. DITTE's basisches Aluminiumnitrat hat die Zusammensetzung  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz unterscheidet sich um ein halbes Molekül Wasser von dem unsrigen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich die Zusammensetzung der beiden Salze bei eingehenderer Untersuchung als völlig analog zeigen wird.

#### Zusammenfassung

Es wurde die Herstellung und Zusammensetzung eines basischen Galliumnitrates beschrieben. Die Analysenzahlen für Ga und die  $\text{NO}_3$ -Gruppe entsprechen der Formel:  $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> A. DITTE, Compt. rend. 110 (1890), 782.

**Beograd** (Jugoslavien), Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Technische Fakultät der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1936.



**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 67.<sup>1)</sup>****Tensionsanalyse der höheren Palladiumsulfide**Von WILHELM BILTZ und JOACHIM LAAR<sup>2)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

Über das thermoanalytische Zustandsdiagramm des Systems Palladium–Palladiummonosulfid haben FR. WEIBKE und J. LAAR berichtet<sup>3)</sup>. Es liegen die Verbindungen  $\text{Pd}_4\text{S}$  und  $\text{PdS}$  vor; außerdem gibt es noch eine nur bei höherer Temperatur beständige  $\beta$ -Phase von der mittleren Zusammensetzung  $\text{Pd}_5\text{S}_2$ , die bei  $534^\circ$  in die eben genannten Stoffe zerfällt.  $\text{PdS}$  ist unter Atmosphärendruck nicht ohne Schwefelverlust schmelzbar. Für dieses Sulfid und die etwa vorhandenen höheren Sulfide war daher die Tensionsanalyse zuständig, die vom Abbau der schwefelreichsten Grenzverbindung auszugehen hatte. Als solche erwies sich das Palladiumdisulfid, das allerdings, wie bereits präparative Versuche lehrten, sehr leicht zersetzlich ist.

**I. Darstellung von Palladiumdisulfid**

1. Beim Erhitzen von Palladiummoor mit einem Schwefelüberschuß [beispielsweise  $1,26 \text{ g Pd} + 0,756 \text{ g S}$  (ber. für  $\text{PdS}_2$ )  $+ 0,110 \text{ g S}$ -Überschuß] im Quarzrohre unter Druck (24 Stunden auf  $500^\circ$ ; Zeit der Abkühlung von  $500$  bis  $440^\circ$   $1\frac{1}{2}$  Stunde) entstand im günstigsten Falle ein Bodenkörper  $\text{PdS}_{1,5}$ . Daß hier wenigstens teilweise eine Verbindung gebildet war, die mehr Schwefel enthält als  $\text{PdS}$ , bewies das Röntgenogramm. Noch weniger führten zu dem gewünschten Erfolg Versuche, unter entsprechenden Bedingungen Schwefel an ein bereits vorliegendes  $\text{PdS}$  anzulagern, das nach dem Verfahren von SMITH und KELLER<sup>4)</sup> durch J. LAAR hergestellt war<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Abhandlung 66: R. JUZA, O. HÜLSMANN, K. MEISEL u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 369: Über die Sulfide des Rhodiums.

<sup>2)</sup> Ausführlicheres findet sich in der Diplomarbeit von J. LAAR, Hannover (1932), und in der Dissertation, Hannover (1935).

<sup>3)</sup> FR. WEIBKE u. J. LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 49.

<sup>4)</sup> E. F. SMITH u. H. F. KELLER, Ber. **23** (1890), 3373.

<sup>5)</sup> Vgl. FR. WEIBKE u. J. LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 58. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 228.

2. Nach SMITH und KELLER erhält man PdS durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein trockenes Salz mit zweiwertigem Palladium, z. B.  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Unter Verwendung eines Salzes mit vierwertigem Palladium erhielten wir in entsprechender Versuchsanordnung Palladiumdisulfid. Als Ausgangsstoffe dienten Rubidiumpalladibromid<sup>1)</sup> und Kaliumpalladichlorid. Das Einwirkungsprodukt des gasförmigen Schwefelwasserstoffs auf das Palladiumsalz wurde von Alkalihalogenid in Kohlensäureatmosphäre mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, das vorher im Stickstoffstrom ausgekocht war, befreit und bei 150° im Vakuum getrocknet<sup>2)</sup>. Bei dem Kaliumpalladichlorid mußte man sehr langsam anheizen; andernfalls erhielt man an Schwefel zu arme Präparate. Offenbar wirkte auch bei mäßig hoch gehaltener Außentemperatur die Reaktionswärme auf den noch nicht in Reaktion getretenen Anteil zersetzend. Man heizte deshalb innerhalb von 5 Stunden auf maximal 210°. Beim  $\text{Rb}_2\text{PdBr}_6$  hatte man bis 270° gehen können. Temperaturen über 300° sind zu vermeiden.

Versuchs-Nr.	Ausgangsstoff	Temperatur im Höchstfalle t°	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes
1	$\text{Rb}_2\text{PdBr}_6$	235	$\text{PdS}_{2,04}$ } zur Tensionsanalyse
2	$\text{Rb}_2\text{PdBr}_6$	270	$\text{PdS}_{1,96}$ }
3	$\text{K}_2\text{PdCl}_6$	210	$\text{PdS}_{2,12}$ } zur Tensionsanalyse
4	$\text{K}_2\text{PdCl}_6$	210	$\text{PdS}_{2,11}$ }
5	$\text{K}_2\text{PdCl}_6$	210	$\text{PdS}_{2,04}$
6	$\text{K}_2\text{PdCl}_6$	210	$\text{PdS}_{2,03}$

Die Palladiumdisulfid-Präparate waren grauschwarz, fein-kristallin.

Zur Darstellung des Kaliumpalladichlorids leitete man entweder a) Chlor in eine gesättigte Lösung von  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  oder fällte b) eine  $\text{PdCl}_4$ -haltige Lösung mit KCl. Verfahren a) war erfolgreicher:

<sup>1)</sup> Das Rubidiumpalladibromid-Präparat war auf meine Veranlassung 1919 hergestellt worden. Ich hatte mich damals mit der Anfrage an Herrn DEBYE gewandt, ob es nicht möglich sei, röntgenographisch die WERNER'sche Strukturauflösung der Komplexverbindungen zu bestätigen und die Auskunft erhalten, es sei dazu ein Stoff erwünscht, dessen Elemente nicht allzu verschiedene Ordnungszahlen haben; das ist bei  $\text{Rb}_2\text{PdBr}_6$  (Rb 37, Pd 46, Br 35) der Fall. Der Erfolg dieser Anregung ist bekannt; Herr SCHERRER teilte ihn mir 1921 brieflich mit; der Brief ist abgedruckt bei P. SCHERRER u. P. STOLL, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1921), 319. Es war nicht einmal die Einhaltung der genannten Bedingung nötig, sondern es erwiesen sich schon damals außer dem  $\text{Rb}_2\text{PdBr}_6$  auch  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  ohne weiteres als brauchbar. W. BILTZ.

<sup>2)</sup> Besonders das aus  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  hergestellte, lockere  $\text{PdS}_2$  war luft- und wasserempfindlich.



Darstellungsart	% Pd	% Cl <sup>1)</sup>	% K
Theorie . . . . .	26,8	35,7	19,7
a) . . . . .	27,1	34,8	19,9
a) . . . . .	27,0	35,1	—
a) . . . . .	27,3	34,2	—
b) . . . . .	26,8	33,6	19,2
b) . . . . .	26,8	33,6	19,2

Wir hätten statt des Kaliumsalzes gern das Ammoniumsalz benutzt, weil sich dann das Auswaschen des Sulfides erübrigt hätte; aber die in der Literatur für dieses Salz angegebenen Arbeitsvorschriften<sup>2)</sup> führten uns nicht zu hinreichend reinen Präparaten.

3. Palladiumdisulfid über das Natriumthiopalladat nach SCHNEIDER<sup>3)</sup>. Schmilzt man bei Rotglut Palladosamminchlorid oder Palladosulfid mit Soda und Schwefel, so entsteht nach SCHNEIDER Natriumthiopalladat,  $\text{Na}_2\text{PdS}_3$ , das mit Alkohol von Alkalipolysulfid befreit und mit verdünnter Salzsäure zersetzt wird. Auf diesem Wege ist  $\text{PdS}_2$  zum ersten Male dargestellt worden. Nach unseren Erfahrungen ist es unter sonstiger Einhaltung der SCHNEIDER'schen Vorschrift nützlich, die Schmelztemperatur recht hoch zu halten (Frerichs-Normann-Ofen; Teklu-Brenner). Das Entfernen des Polysulfids durch einfaches Verreiben mit Alkohol führte nicht immer völlig zum Ziele<sup>4)</sup>. In dem Endpräparate findet sich dann ein entsprechender Schwefelüberschuß. Für die tensimetrischen Abbauprobe ist das kein Fehler; denn überschüssiger Schwefel wird dabei entfernt. Wir haben Präparate der Zusammensetzung  $\text{PdS}_{1,94}$ ,  $\text{PdS}_{3,76}$  und  $\text{PdS}_{10,4}$  benutzt. Das erste diente zu einem röntgenographischen Vergleich; die an überschüssigem Schwefel reichen Präparate dienten zu tensionsanalytischen Vorversuchen.

4. Nach dem Verfahren von L. WÖHLER und Mitarbeitern<sup>5)</sup> wurden 4,2 g  $\text{PdCl}_2$  mit 6 g Schwefel (für die Reaktion:  $\text{PdCl}_2 + 4\text{S} = \text{PdS}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$  berechnen sich 3,8 g S) 16 Stunden im zugeschmol-

<sup>1)</sup> Soweit es bei der Reduktion des Stoffes mit  $\text{H}_2$  zu Pd, 2 KCl und 4 HCl in der vorgelegten Natronlauge aufgefangen wird.

<sup>2)</sup> TH. WILM, Ber. 13 (1880), 1198; A. ROSENHEIM u. TH. A. MAASS, Z. anorg. Chem. 18 (1898), 331.

<sup>3)</sup> R. SCHNEIDER, Pogg. Ann. 141 (1870), 526.

<sup>4)</sup> Auch ein Extrahieren im SOXHLET'schen Gerät hatte keinen sicheren Erfolg. Eine auffällige, wenngleich keineswegs neuartige Nebenerscheinung (vgl. die Reaktion von JOSÉ CARAVES GIL in der hier folgenden Abhandlung) wurde dabei beobachtet: der abfließende Alkohol war zuerst braungelb, dann rein blau und zum Schluß erst wieder gelblich.

<sup>5)</sup> L. WÖHLER, K. EWALD u. H. G. KRALL, Ber. 66 (1933), 1638; H. G. KRALL Dissertation, Darmstadt 1933.

zenen Supremaxrohr auf 400—500° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, mit 5%iger Schwefelnatriumlösung ausgekocht, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet, wie dies KRALL beschreibt. Die Analyse ergab:

Präparat	Pd % gef.	S % gef.	Formel	
7	62,45	37,51	PdS <sub>2,00</sub>	Benutzt zur Tensionsanalyse

Über die Analyse der niederen Palladiumsulfide ist von FR. WEIBKE und J. LAAR<sup>1)</sup> berichtet. PdS<sub>2</sub> kann nach LUNGE aufgeschlossen werden, wobei im Anfange des Lösevorganges sehr gut mit Eiswasser zu kühlen ist. Aus der von Salpetersäure befreiten Lösung wird zunächst das Palladium mit Dimethylglyoxim-Lösung abgeschieden und im Filtrate die Schwefelsäure bestimmt.

## II. Tensimetrischer Abbau

Der Abbau wurde in der hier seit mehreren Jahren erprobten Weise<sup>2)</sup> durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 1 gegeben. Im Gebiete PdS<sub>2</sub>/PdS sind zwei, freilich auch bei anderen Systemen oft gefundene Sonderheiten zu vermerken. Erstens das Auftreten von „Fremdtension“: das lockere Palladiumdisulfid ist recht luftempfindlich; es galt also, die adsorbierten oder durch Einwirkung der Luft am Präparate entstandenen Gase vor Beginn der Abbaureihe zu entfernen, wobei die Temperatur nicht allzu hoch gesteigert werden sollte, damit der Substanz mit den Fremdgasen nicht zugleich Eigenschwefel entzogen wurde. Gelegentlich (Versuchsreihe bei 311°) mischte man dem Präparate vor Beginn des Abbaues etwas Schwefel bei. Die zweite technische Schwierigkeit bestand in der Langsamkeit der Einstellung. Ein Enddruck wurde von unten im allgemeinen erst nach 1—1½ Tagen, von oben gelegentlich erst nach 3 Tagen erreicht. Die Eingabelung des wahren Wertes ist deshalb, wie die Tabelle zeigt, bisweilen mit merklichen Unsicherheiten behaftet. Unzweifelhaft ist aber die Reversibilität der Abbaureaktion; war ja doch schon präparativ bewiesen, daß PdS noch Schwefel anzulagern vermag, obschon auf diesem Wege die Herstellung eines voll aufgeschwefelten PdS<sub>2</sub> nicht gelungen war. Im Gebiete unterhalb PdS ging die Einstellung sehr schnell, in etwa 10 Minuten, vonstatten. Zur Bestimmung der in Tabelle 1 an-

<sup>1)</sup> FR. WEIBKE u. J. LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 50.

<sup>2)</sup> Vgl. W. BILTZ u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 161 und spätere Arbeiten.



Tabelle 1

## Isothermen zum System Pd/S

Drucke in mm;  $u$  = Einstellung von unten;  $o$  = Einstellung von oben;  
 $n$  = Grammatom S auf 1 Grammatom Pd; Einwaage etwa 1,4–3 g Substanz.  
 Volumen von Reaktionsgefäß und Leitung im allgemeinen etwa 13 cm<sup>3</sup>; nur  
 bei Präparat Nr. 1/2 32 cm<sup>3</sup>

Versuchsreihe bei 311°. Präparat aus Rb<sub>2</sub>PdBr<sub>6</sub>, Nr. 1 und 2 gemischt

$p$ :	60	58	42	0,5
$n$ :	3,27	2,53	2,18	2,06

## Versuchsreihe bei 451°

## a) Fortsetzung der Reihe bei 311°

$p_u$ :	88	88	88,5	87,5	84	85 ( $o, u$ )	82 ( $o, u$ )	15	0
$n$ :	1,80	1,73	1,50	1,43	1,27	1,21	1,11	1,06	1,03

b) Präparat aus K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>, Nr. 4

$p_u$ :	92	$p_o$ :	95
$n$ :	1,14		1,14

c) Präparat aus PdCl<sub>2</sub> + S, Nr. 7

$p_{u, o}$ :	90	$p_u$ :	85
$n$ :	1,91		1,49

## Versuchsreihe bei 476°

## a) Fortsetzung der Reihe bei 451° b)

$p_u$ :	196	$p_o$ :	218	0
$n$ :	1,13		1,13	1,02

b) Präparat aus K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>, Nr. 4

$p_u$ :	228	218	218	211 ( $u, o$ )	209
$n$ :	2,00	1,76	1,51	1,35	1,30

## Versuchsreihe bei 501°

## a) Einschaltung in Versuchsreihe bei 476° a)

$p_u$ :	413	$p_o$ :	439
$n$ :	1,10		1,10

## b) Einschaltung in Versuchsreihe bei 476° b)

$p_o$ :	448	$p_o$ :	440	$p_{u, o}$ :	420
$n$ :	1,97		1,73		1,27

## c) Einschaltung in Versuchsreihe bei 451° c)

$p_u$ :	442	430
$n$ :	1,88	1,46

## Versuchsreihe bei 803°, Fortsetzung der Versuchsreihe bei 451° a)

$p_o$ :	82	8,5
$n$ :	1,02	0,97

## Versuchsreihe bei 821°, Fortsetzung der Reihe bei 803°

$p_u$ :	23	14	14
$n$ :	0,97	0,94	0,87

## Versuchsreihe bei 871°

## a) Fortsetzung der Reihe bei 821°

$p_u$ :	95	87	89	13	0
$n$ :	0,87	0,73	0,68	0,57	0,49

## b) Fortsetzung der Reihe bei 501° a)

$p_o$ :	101	95 ( $u, o$ )
$n$ :	1,02	0,86

gegebenen Bodenkörperkonzentrationen ging man von der Schlußanalyse, d. h. der Zusammensetzung des Endproduktes jeder Reihe und den etappenweise abgesaugten Schwefelanteilen unter Berücksichtigung des Schwefeldampfes im Raume über den Bodenkörpern aus. Die Herkunft der Palladiumdisulfid-Muster war recht verschieden: eine Probe war aus  $\text{Rb}_2\text{PdBr}_6$  hergestellt, zwei Proben stammten aus der Schwefelung von  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ ; eine Versuchsfolge wurde mit einem nach WÖHLER und KRALL hergestellten Präparat durchgeführt.

Das Ergebnis ist sehr einfach: die Grenzverbindung ist Palladiumdisulfid; zwischen Palladiumdisulfid und Pal-

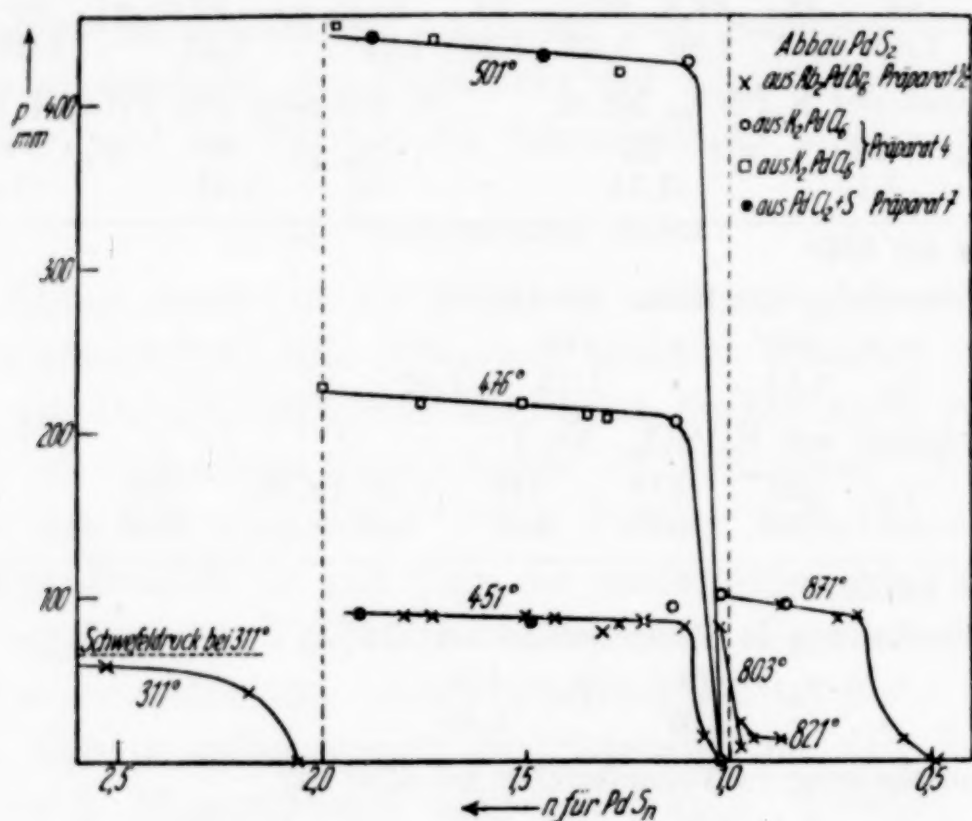


Fig. 1

ladiummonosulfid gibt es keine Gleichgewichtsverbindung mittleren Schwefelgehaltes; den Isothermen unterhalb  $\text{PdS}$  kann nur bedingte Bedeutung beigemessen werden, weil der Bodenkörper bei den benötigten Versuchstemperaturen zum Teil bereits geschmolzen ist. Eine nennenswerte gegenseitige Löslichkeit von  $\text{PdS}_2$  und  $\text{PdS}$  findet sich nicht. Die schwefelreichste Grenzverbindung hält überschüssigen Schwefel adsorptiv oder gelöst fest, wie das die Regel ist, hier indessen in keineswegs besonders hohem Ausmaße.

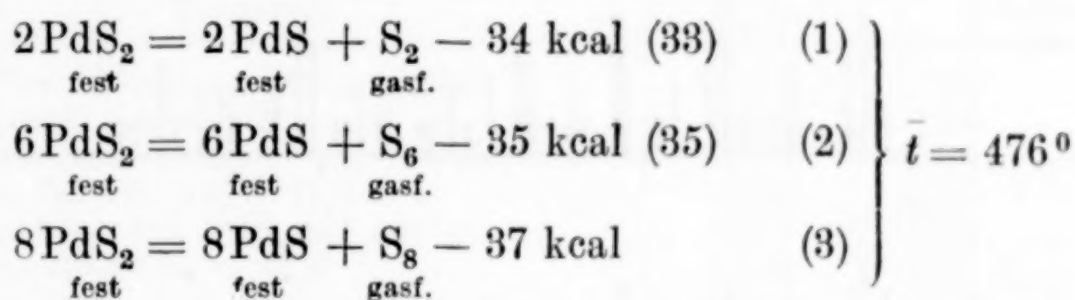
Zur thermodynamischen Auswertung der Messungen ist zu beachten, daß die beobachteten Gesamtschwefeldrucke der Tabelle 1 (im folgenden als  $\Sigma p$  bezeichnet) sich aus den Teildrücken der Schwefelmolekülarten  $p_2$ ,  $p_6$  und  $p_8$  zusammensetzen; und zwar sind



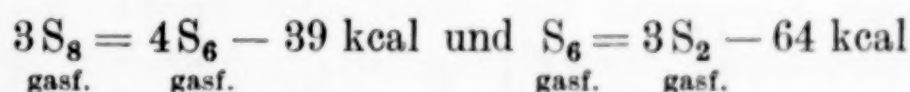
diese drei Molekülarten bei den hier vorliegenden Temperatur- und Druckverhältnissen sämtlich mit so erheblichen Beträgen beteiligt, daß keine unberücksichtigt bleiben darf, wie das bei Sulfiden der Fall war, deren Schwefeltensionen selbst bei hohen Temperaturen nur klein sind (Beispiel  $\text{RuS}_2$  und  $\text{OsS}_2$ , wo in der Gasphase nur  $\text{S}_2$  in Frage kommt). Die Zerlegung der Gesamtdrucke in die Teildrucke erfolgte nach den Gleichgewichtsmessungen von G. PREUNER<sup>1)</sup>, wie wir dies bereits früher mehrfach getan haben<sup>2)</sup>. In der nachfolgenden Zusammenstellung finden sich die aus der Fig. 1 gemittelten Gesamtdrucke aufgeteilt:

$t^\circ$	$\Sigma p$	$p_2$	$p_6$	$p_8$
451	88	16	52	20
476	210	35	125	50
501	425	72	254	99

Nach VAN'T HOFF folgen für die drei Schwefelmolekülarten dann die nachstehenden thermochemischen Gleichungen:



Eine Kontrolle für die Zuverlässigkeit der Aufteilung und Ableitung hat man<sup>3)</sup>, wenn man mit den von PREUNER und SCHUPP angegebenen Dissoziationswärmen:



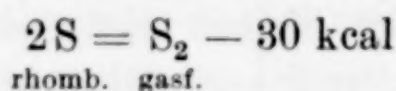
aus der thermochemischen Gleichung (3) die Wärmebeträge der Gleichungen (2) und (1) zurückrechnet; es ergaben sich die in Klammer gesetzten Zahlen. Für Gleichung (1) folgt nach NERNST  $Q_0 = 32$ ; die Übereinstimmung mit der Auswertung nach VAN'T HOFF ist hier besser als sonst bei Sulfiden.

<sup>1)</sup> G. PREUNER u. W. SCHUPP, Z. phys. Chem. 68 (1909), 144; G. PREUNER u. J. BROCKMÖLLER, Z. phys. Chem. 81 (1913), 129.

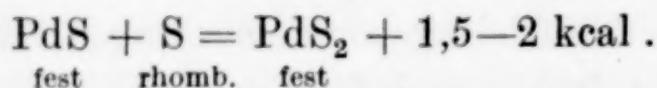
<sup>2)</sup> W. BILTZ u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 171: Systeme Pt/S und Cu/S.

<sup>3)</sup> Eine solche Kontrolle ist erwünscht, weil mehrfach graphische Mittelungen und Interpolationen vorgenommen wurden.

Schließlich kann man aus Gleichung (1) durch Einsetzung der Verdampfungswärme des rhombischen Schwefels:



die Bildungswärme von Palladiumdisulfid aus Palladiummonosulfid und festem Schwefel ableiten; sie ergab sich zu:



So groß auch die prozentische Unsicherheit dieses aus vielen Hilfsgrößen erhaltenen Endwertes ist, so erläutert er doch einwandfrei die geringe Stabilität des Palladiumdisulfids. Der entsprechende Wert für Platindisulfid beträgt 5 kcal.

### III. Röntgenbilder und Dichtemessungen

Die Bilder, die in der röntgenographischen Abteilung des Instituts (K. MEISEL) aufgenommen wurden, sollten im vorliegenden

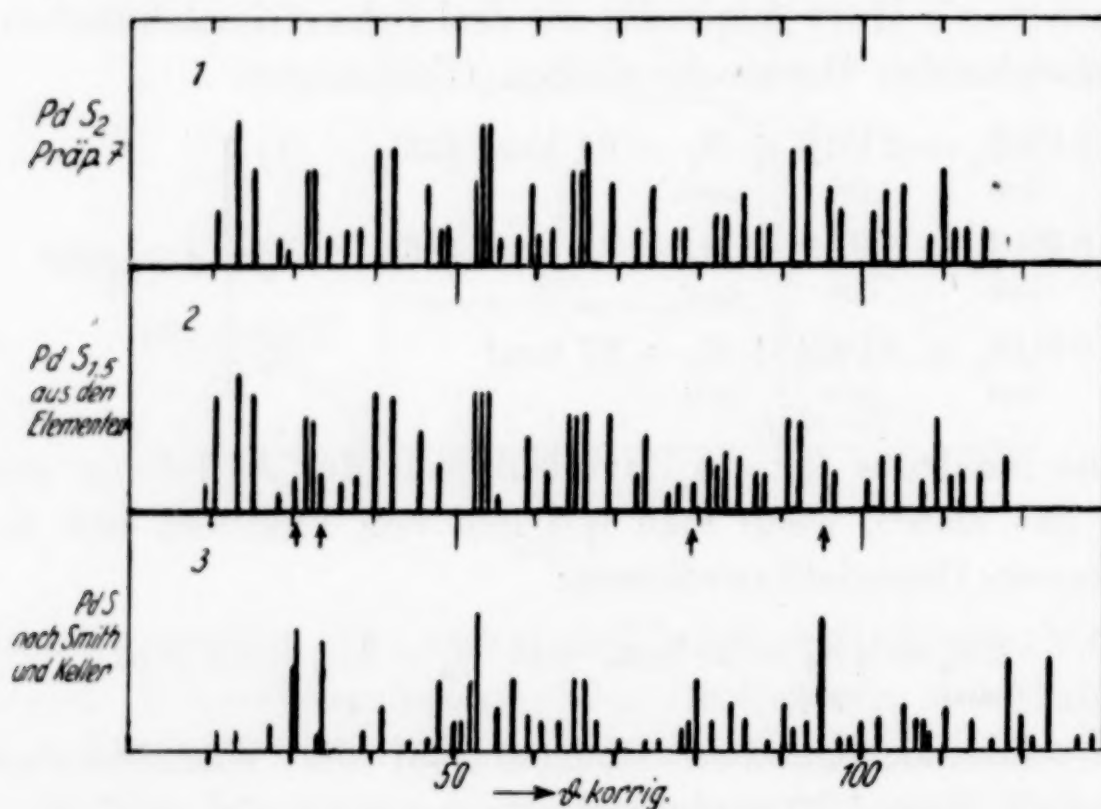


Fig. 2

Zusammenhänge lediglich die Aussagen des tensimetrischen Zustandsdiagrammes bestätigen. In Fig. 2 sind drei ausgewählte Bilder (Aufnahmen mit  $\text{Cu}_K$ -Strahlung) in der üblichen Weise wiedergegeben. Entscheidend ist die Aufnahme 2 von dem Präparat der Durchschnittszusammensetzung  $\text{PdS}_{1,5}$ , das, wie im Abschnitt I, Absatz 1 erwähnt, aus den Elementen erhalten worden war. Das Bild setzt sich aus dem des  $\text{PdS}_2$  und dem des  $\text{PdS}$  (die  $\text{PdS}$ -Linien sind mit Pfeilen angemerkt) zusammen; eine Verbindung  $\text{PdS}_{1,5}$



besteht also nicht. Das  $\text{PdS}_2$ -Bild war an unserem Präparat Nr. 7 (nach L. WÖHLER und KRALL) aufgenommen. Präparate, die über  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  oder  $\text{K}_2\text{PdS}_3$  hergestellt waren, gaben unscharfe und unklare Aufnahmen; diese Präparate sind bei vergleichsweise sehr niedrigen Temperaturen entstanden und sehr feinteilig; nachträgliches Tempern änderte daran nichts.

Der Linienreichtum des  $\text{PdS}_2$ -Bildes schließt wohl aus, daß es sich hier um einen Pyrit- oder pyritähnlichen Typ handeln kann. Zu demselben Schlusse führen Dichtemessungen.

Die Angabe über die Dichten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Das Molekularvolumen für  $\text{PdS}$  wurde aus den beiden gleich vertrauenswürdigen Messungen zu 21,1 gemittelt. Als Molekularvolumen von  $\text{PdS}_2$  dürfte der niedrigere Wert 35,4 gegenüber dem Werte 36,3 zu bevorzugen sein, weil er an einem laut Röntgenanalyse besser kristallisierten Präparat beobachtet ist.

Tabelle 2  
Dichtemessungen

Präparat	$d_{25/4^\circ}$	Volumen
Metallisches Palladium, Röntgendichte . . .	12,0	8,9 <sup>1)</sup>
$\text{PdS}_{0,58}$ ; nach RÖSSLER <sup>2)</sup> . . . . .	8,144	15,4
$\text{PdS}$ ; Abbau aus $\text{PdS}_2$ . . . . .	6,600	21,0
$\text{PdS}$ ; aus $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . . . . .	6,550	21,2
$\text{PdS}_{1,46}$ ; Abbau aus $\text{PdS}_2$ bei 501° c) . . . .	5,502	27,9
$\text{PdS}_2$ ; aus $\text{Rb}_2\text{PdBr}_6 + \text{H}_2\text{S}$ . . . . .	4,710	36,3
$\text{PdS}_2$ ; aus $\text{PdCl}_2 + \text{S}$ , Präparat Nr. 7. . . .	4,833	35,4

Subtraktiv ergibt sich mit dem Atomvolumen des Palladiums aus den Räumen von  $\text{PdS}$  und  $\text{PdS}_{0,58}$  für den Monosulfidschwefel 12,2 bzw. 11,2. Dieser Wert deckt sich weitgehend mit dem Normalwerte für Schwefel in halbmolekularen Verbindungen<sup>3)</sup>. Die Differenz des  $\text{PdS}_2$ - bzw.  $\text{PdS}_{1,46}$ -Volumens und des  $\text{PdS}$ -Volumens ergibt für das zweite Schwefelatom 14,3 bzw. 14,8. Dieser Wert kommt dem Nullpunktvolumen des elementaren Schwefels 15 schon ziemlich nahe. Derartige Schwefelvolumina treten für Polysulfidschwefel mehrfach, z. B. bei  $\text{Rb}_2\text{S}_5$  und  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$  auf. Bei Pyrittypen dagegen überschreitet der Raum der zweiten Schwefelpartikel nicht wesentlich den Wert 12; bisweilen bleibt er weit darunter. Die Raum-

<sup>1)</sup> Abgerundeter Wert aus „Raumchemie der festen Stoffe“.

<sup>2)</sup> Vgl. FR. WEIBKE u. J. LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 49.

<sup>3)</sup> Vgl. Inkremententabelle in dem Buche: W. BILTZ, „Raumchemie der festen Stoffe“, bei L. Voss, Leipzig 1934, und ferner ebenda den Abschnitt über Raumbeanspruchung von polysulfidischem Schwefel, S. 328 ff.

differenz des im  $\text{CdJ}_2$ -Typ kristallisierten  $\text{PtS}_2$  und des tetragonalen  $\text{PtS}$  ist ebenfalls nur 11. Die Weiträumigkeit des Palladiumdisulfids entspricht der thermisch festgestellten, lockeren Bindung des Disulfidschwefels.

Zu den vorstehenden Raumauswertungen sind die beobachteten Molekularvolumina nicht auf den Nullpunkt reduziert. Bei der Differenzenbildung würde, wie man sich leicht überzeugt, diese an sich unsichere Korrektur wenig ausmachen.

#### IV. Vergleich der Ergebnisse

Laut thermischer und tensimetrischer Analyse sind somit folgende Verbindungen, bzw. singuläre Phasen aus Palladium und Schwefel bekannt:

1.  $\text{Pd}_4\text{S}$ , entstanden bei  $761^\circ$  durch peritektische Umsetzung.
2.  $\beta$ -Phase, im Mittel mit 72 Atom-% Pd ( $\sim \text{Pd}_5\text{S}_2$ ); beim Abkühlen auf  $554^\circ$  in  $\text{Pd}_4\text{S}$  und  $\text{PdS}$  zerfallend.
3.  $\text{PdS}$ , unter Druck schmelzbar bei  $970 \pm 5^\circ$ ; Mol.-Vol. 21,1.
4.  $\text{PdS}_2$ , aus  $\text{PdS} + \text{S}$  unter Lieferung von 1,5—2 kcal entstehend; Mol.-Vol. 35,4.

Die Literatur über Palladiumsulfide ist ziemlich reich.  $\text{Pd}_4\text{S}$  wurde bereits von MAXTED<sup>1)</sup> auf einem eigenartigen Wege, nämlich aus Palladiummetall und Schwefelwasserstoff erhalten; das Metall wirkt unter Schwefelaufnahme auf Schwefelwasserstoff zersetzend, solange es nicht bis zu eben der genannten Grenze aufgeschwefelt ist. Man könnte diese Reaktion kalorimetrisch zur Ermittlung der Bildungswärme von  $\text{Pd}_4\text{S}$  benutzen. MAXTED selbst war der Ansicht, eine unabhängige Bestätigung der Existenz dieser Verbindung sei erwünscht. H. G. KRALL erhielt beim Abrösten von  $\text{PdS}_2$  Bodenkörper der Zusammensetzung  $\text{Pd}_4\text{S}$ , sah darin aber keinen Beweis des Bestehens einer solchen Verbindung, zumal sich sein Präparat uneinheitlich in Säure löste. Der Existenzbeweis ist nunmehr thermoanalytisch erbracht. Dagegen ist der Stoff  $\text{Pd}_3\text{S}^2)$  zu streichen und ebenso das oft genannte  $\text{Pd}_2\text{S}^3)$ . Es handelt sich dabei offenbar um Schwefel-Palladiumlegierungen von besonders tiefem Schmelzpunkt und bereits erheblichem Schwefeldampfdruck.  $\text{PdS}$  ist bereits

<sup>1)</sup> E. B. MAXTED, Journ. chem. Soc. 115 (1919), 1050; 117 (1920), 1280.

<sup>2)</sup> W. N. IWANOW, Chemiker-Ztg. 1923, 209.

<sup>3)</sup> R. SCHNEIDER, Pogg. Ann. 141 (1870), 530; 148 (1873), 625; P. PETRENKO-KRITSCHENKO, Z. anorg. Chem. 4 (1893), 247; FR. RÖSSLER, Z. anorg. Chem. 9 (1895), 55.



von BERZELIUS aus den Elementen in der Zusammensetzung  $\text{PdS}_{0,94}$  erhalten worden<sup>1)</sup> und später häufig auf trockenem Wege<sup>2)</sup> oder durch Fällung<sup>3)</sup>.  $\text{PdS}_2$  wurde zuerst von R. SCHNEIDER erhalten<sup>4)</sup>; aber die Bildungsbedingungen von  $\text{PdS}_2$  sowie von  $\text{PdS}$  wurden erst von L. WÖHLER und seinen Mitarbeitern erkannt, soweit das auf präparativem Wege möglich ist.

Bemerkenswert ist, daß Selen mit Palladium die gleichen Verbindungstypen bildet, soweit das der Literatur zu entnehmen ist:  $\text{Pd}_4\text{Se}$  (RÖSSLER);  $\text{PdSe}$  (durch Fällern von Lösungen nach L. MOSER und K. ATYNSKI<sup>5)</sup>) und  $\text{PdSe}_2$  (L. WÖHLER und Mitarbeiter). Der stöchiometrische Typ  $\text{A}_4\text{B}$  findet sich, wie ganz neuerdings festgestellt wurde, auch bei dem allerdings instabilen  $\text{W}_4\text{P}$ <sup>6)</sup> und ferner bei den Legierungen von Silber mit den Erdalkalimetallen sowie im  $\text{Au}_4\text{Ca}$ ; doch ist gewiß fraglich, ob hier eine mehr als äußerliche Übereinstimmung vorliegt.

Die Schwefelverbindungen des Platins unterscheiden sich von den Palladiumverbindungen sehr merklich. Die höheren Sulfide  $\text{PtS}_2$  und  $\text{PtS}$  sind wesentlich beständiger als  $\text{PdS}_2$  und  $\text{PdS}$ ; niedere Platinsulfide fehlen;  $\text{PtS}$  zerfällt unmittelbar in die Elemente. Diese Beziehung entspricht einer von W. BILTZ vielfach erörterten, aber keineswegs ohne jede Ausnahme bestehenden Regel, wonach in homologen Elementreihen die schwereren Elemente (z. B. Pt) gegenüber den leichteren (z. B. Pd) durch das Bestehen und die Beständigkeit höherer Verbindungen ausgezeichnet sind, während niedere Verbindungen, die bei den leichteren vorhanden sind, fehlen.

<sup>1)</sup> J. BERZELIUS, Schweiggers Journ. 7 (1813), 66.

<sup>2)</sup> VAUQUELIN, Schweiggers Journ. 12 (1814), 280; R. SCHNEIDER, Pogg. Ann. 148 (1873), 629; E. F. SMITH u. H. F. KELLER, Ber. 23 (1890), 3373; L. THOMASSEN, Z. phys. Chem. B 2 (1929), 374; L. WÖHLER, K. EWALD u. H. G. KRALL, Ber. 66 (1933), 1638.

<sup>3)</sup> L. R. VON FELLENBERG, Pogg. Ann. 50 (1840), 65; P. PETRENKO-KRITSCHENKO, Z. anorg. Chem. 4 (1893), 247.

<sup>4)</sup> R. SCHNEIDER, Pogg. Ann. 141 (1870), 526.

<sup>5)</sup> L. MOSER u. K. ATYNSKI, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b, 133 (1924), 249.

<sup>6)</sup> H. HARTMANN u. J. ORBAN, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 257.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1936.

**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 68.<sup>1)</sup>**  
**Zum System Mangan/Schwefel: Abbau und Synthese  
 des Hauerits ( $\text{MnS}_2$ )**

Von WILHELM BILTZ und FRIEDEL WIECHMANN<sup>2)</sup>

Die thermische Analyse<sup>3)</sup> gibt keine Anzeichen für das Bestehen einer Verbindung im Gebiete zwischen Mangan und Manganmonosulfid; das System läßt eine Mischungslücke im flüssigen Zustande und einen auf der Manganseite gelegenen eutektischen Punkt erkennen; der Schmelzpunkt von  $\text{MnS}$  liegt sehr hoch, wahrscheinlich über dem des Mangans ( $1260^\circ$ ). Der Abbau des Mangandisulfids ist noch nicht quantitativ untersucht worden. GAUTIER und HALLOPEAU<sup>4)</sup> berechnen die Analyse eines durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdampf auf Manganmetasilikat erhaltenen halbmetallischen Präparates so, daß sich eine Zuordnung  $\text{Mn} : \text{S} = 3 : 4$  ergibt; indessen war das Präparat stark mit Eisen, Calcium und unangegriffenem  $\text{MnSiO}_3$  vermischt.

Unser von der süddeutschen Mineralienzentrale W. MAUCHER, München, bezogener, in auserlesen schönen, rotbraunen Oktaedern vorliegender Hauerit von Raddusa (Sizilien) besaß folgende Zusammensetzung:

	(1) % gef.	(2) % gef.	(3) % gef. <sup>5)</sup>	% ber. für $\text{MnS}_2$
Mn . . . . .	46,58	46,45	46,08	46,14
S . . . . .	53,54	53,61	53,82	53,86
Fe . . . . .	—	—	0,05	
	100,12	100,06	99,95	
Mn : S . . . . .	1 : 1,97	1 : 1,98	1 : 2,00	

<sup>1)</sup> Abhandlung 67: WILHELM BILTZ u. JOACHIM LAAR, Tensionsanalyse der höheren Palladiumsulfide; vgl. die hier vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Die Röntgenbilder sind in der röntgenographischen Abteilung des Instituts (K. MEISEL) aufgenommen worden.

<sup>3)</sup> Vgl. R. VOGEL u. H. BAUR, Arch. Eisenhüttenkunde 6 (1933), 496.

<sup>4)</sup> ARM. GAUTIER u. L. HALLOPEAU, Compt. rend. 108 (1889), 808.

<sup>5)</sup> Analysiert von FR. W. WRIGGE, Hannover.



Zur Manganbestimmung arbeitete man entweder [Analyse (3)] maßanalytisch nach der Wismutatmethode oder man fällte [Analyse (1) und (2)] das Mangan mit Diammoniumhydrophosphat und wog das Mangan als  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  aus<sup>1)</sup>. Dinatriumhydrophosphat ist nicht verwendbar.

§ 1. Zur Bestimmung der Schwefeltension des Hauerits verfuhr man in dem hier üblichen Gerät zum tensimetrischen Abbau von Sulfiden. Vorversuche zeigten, daß der Schwefeldampfdruck über Hauerit vom Dampfdrucke des elementaren Schwefels nicht nennenswert abweicht und als einziger Bodenkörper Manganmonosulfid entsteht, das sich in seiner rein olivgrünen Farbe ohne weiteres von dem rotbraunen Haueritpulver unterscheiden läßt.

Tabelle 1  
Schwefeltension über natürlichem Hauerit

$t^\circ$	Formel des Bodenkörpers $\text{MnS}_n$ $n$	Dauer der Einstellung in Tagen	Zersetzungsdruck $p$ in mm	Dampfdruck elementaren Schwefels bei $t^\circ$ $p$ in mm
350	1,58	4	155	154
380	1,40	3	264	268
408	1,14	$2\frac{1}{2}$	424	429

Die Einstellungen der endgültigen Versuche (Tabelle 1) erfolgten „von unten“. Das Mineralpulver war niemals einer höheren Temperatur ausgesetzt gewesen als der angegebenen; denn andernfalls wäre mit der Abscheidung elementaren flüssigen Schwefels zu rechnen gewesen und die Übereinstimmung der Zersetzungsdrucke mit den Schwefeldampfdrucken, auf deren Feststellung es uns ankam, wäre eine Trivialität. Über die Nichtumkehrbarkeit des Zersetzungs Vorganges vgl. § 3. Wie man sieht, ist die gefundene Übereinstimmung sehr weitgehend, und zwar bis zu einer Schwefelkonzentration des Bodenkörpers, die den Schwefelgehalt von  $\text{MnS}$  nur um 0,14 Gramm- atome übersteigt. Somit tritt zwischen  $\text{MnS}_2$  und  $\text{MnS}$  als selbständiger Bodenkörper kein anderes Sulfid auf. Bemerkenswert ist die Langsamkeit der Einstellung, die auf das Nachdiffundieren frei gewordenen Schwefels aus dem Kristallinnern an die Kristalloberfläche zurückzuführen sein dürfte. Auffällig war ferner das Auftreten von viel „Fremdtension“. Wenn man zum ersten Male auf die gewünschte Temperatur, z. B.  $350^\circ$ , angeheizt hatte, so entwickelte sich ein Druck, der den des elementaren Schwefels weit überstieg; man kühlte auf etwa  $200^\circ$  ab, entfernte den

<sup>1)</sup> Vgl. W. F. HILLEBRAND u. G. E. F. LUNDELL, Applied inorganic Analysis, S. 349. New York by J. Wiley & Sons 1929.

Fremddruck durch Evakuieren und wiederholte den Versuch so oft, bis die Kontrolle beim Abkühlen zum Drucke Null führte; der somit fremdtensionsfreie Enddruck entsprach, wie die Tabelle 1 zeigt, dem reinen Schwefels. Die Fremdstoffe waren analytisch in dem Mineral nicht aufgefallen; sie deuten auf eine hydrothermale Entstehungsweise des Minerals, wie sie ja auch von den Mineralogen angenommen wird. In der Tat gelang es uns überhaupt nicht, den von uns auf hydrothermale Wege synthetisch erhaltenen Hauerit in dieser Weise zu messen, weil in diesem submikroskopisch feinen Präparat die Fremdtension eine noch größere Rolle spielt. Eine ziemlich lange Erfahrung mit Sulfidtensionen hat uns immer wieder bestätigt, daß auf nassem Wege hergestellte Sulfide für derartige Messungen ohne Nachbehandlung im allgemeinen ungeeignet sind.

§ 2. Silberblech wird in Berührung mit Hauerit geschwärzt (vgl. bei DOELTER). Qualitative Versuche solcher Art, wie sie bei C. DOELTER<sup>1)</sup> zusammengestellt sind, führten die Mineralogen längst zu der Auffassung, Hauerit vermöge bereits bei niedrigen Temperaturen freien Schwefel abzuspalten. Wir haben in dieser Richtung noch einige Versuche angestellt und uns dabei als Indikator für freien Schwefel der sehr empfindlichen Reaktion von JOSÉ CARAVES GIL<sup>2)</sup> bedient, wonach 0,43 mg Schwefelleber 50 cm<sup>3</sup> 96%igen Alkohols blau zu färben vermögen. Natürlicher Hauerit und solcher, der, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, eine gewisse Zeit in zugeschmolzenen Röhrchen<sup>3)</sup> erhitzt war, wurde mit 10 cm<sup>3</sup> Alkohol ausgekocht und die filtrierte Lösung mit 1–2 Tropfen Lauge schwach alkalisch gemacht:

Tabelle 2  
Qualitativer Versuch zur Zersetzung von Hauerit

Erhitzungs- temperatur in °C	Erhitzungs- zeit in Std.	Färbung	Bemerkung	Röntgenbefund
nat. Hauerit	—	farblos	—	—
150	48	farblos	—	nur Haueritlinien
250	72	Spur bläulich	Schwefelanflug?	—
300	36	blau	Spur S-Sublimat	—
400	1	blau	Spur S-Sublimat	Haueritbild und deutlich MnS- Linien

<sup>1)</sup> C. DOELTER u. H. LEITMEIER, Handb. d. Mineralchemie IV, 1, S. 486. Dresden u. Leipzig, bei Th. Steinkopff 1926.

<sup>2)</sup> JOSÉ CARAVES GIL, Z. analyt. Chem. 33 (1894), 54.

<sup>3)</sup> Sogenannte „Saladinröhrchen“, wie wir sie zur Feststellung von Wärmeeffekten in festen Stoffen nach SALADIN-LE CHATELIER benutzen; dabei wird die Lötstelle des Thermoelementes durch eine in das Erhitzungsröhrchen von unten eingeschmolzene Kapillare so eingeführt, daß sie inmitten der Probe liegt.



Die Temperatur einer merklichen Geschwindigkeit der Zersetzung von Hauerit unter Abgabe elementaren, geschmolzenen Schwefels liegt demnach bei etwa 250°.

§ 3. Nach § 2 hätten Versuche, an Manganmonosulfid Schwefel anzulagern, nur bei Temperaturen, die 250° nicht wesentlich übersteigen, eine Aussicht auf etwaigen Erfolg. Drei verschiedene MnS-Präparate wurden benutzt, die, wie Tabelle 3 zeigt, hergestellt waren. Teils ging man von natürlichem MnS<sub>2</sub> aus; das dritte Präparat wurde aus Lösung hergestellt:

Die Vorschriften zur Fällung von grünem Mangansulfid sind zahlreich und nicht frei von Widersprüchen. Wir mischten eine Lösung von 30 g MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 70 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> konzentrierter Ammoniakflüssigkeit mit 100 cm<sup>3</sup> einer aus konzentrierter Ammoniakflüssigkeit frisch hergestellten, farblosen Schwefelammoniumlösung und erhitzen zum Sieden. Der nach einiger Zeit nach Grün verfärbte Niederschlag wurde dreimal mit verdünnter Schwefelammoniumlösung ausgekocht und nach dem Auswaschen mit Wasser bei 150° unter Kohlendioxyd getrocknet. Es mag Zufall sein, daß das dunkel olivgrüne Präparat laut Analyse fast genau die stöchiometrisch geforderte Zusammensetzung besaß.

Tabelle 3  
Versuche zur Anlagerung von Schwefel an MnS

Herstellung des MnS-Präparates	Zusammen- setzung MnS <sub>n</sub> n	Versuchs- dauer in Wochen	t°	Zusammensetzung des Endproduktes MnS <sub>n</sub> n
1. Abbau von Hauerit im Vakuum bei 600°	1,00	4	220	1,00
2. Abbau von Hauerit im N <sub>2</sub> -Strom bei 500° <sup>1)</sup>	1,00	3	250	1,00
3. Gefälltes grünes MnS <sup>1)</sup>	1,00	3	220	1,02
4. Gefälltes grünes MnS	1,00	3	260—280	1,00

Die Präparate wurden mit der zehnfachen Gewichtsmenge Schwefel wochenlang im Einschmelzrohr erhitzt und dann durch Schwefelkohlenstoff vom Schwefelüberschuß befreit. Wie man in Tabelle 3 sieht, hat nirgends eine nennenswerte Anlagerung von Schwefel stattgefunden.

§ 4. Zur Synthese des Hauerits muß man also einen Umweg einschlagen. SÉNARMONT<sup>2)</sup> ließ bei 160—180° im zugeschmolzenen Rohr auf eine Mangansalzlösung Alkalipolysulfid einwirken und erhielt ein ziegelrotes Pulver der gewünschten Zusammensetzung. C. DOELTER<sup>3)</sup> vermochte diese Synthese nicht anzuerkennen, weil

<sup>1)</sup> Das Röntgenbild zeigte nur die MnS-Linien.

<sup>2)</sup> H. DE SÉNARMONT, Ann. chim. phys. (3) 32 (1851), 163.

<sup>3)</sup> Vgl. Handb. d. Mineralchemie, IV, 1, S. 490.

Haueritkristalle nicht erhalten worden waren. Eigene Versuche DOELTER's, Braunstein mit Schwefel und Schwefelwasserstoff umzusetzen, hatten keinen vollen Erfolg, und auch wir konnten bei Wiederholung dieses Arbeitsweges nur ein grünliches Präparat erhalten, dessen weitere Untersuchung uns um so weniger erfolgversprechend schien, als die Nacharbeitung des Verfahrens von SÉNARMONT uns zu einem Präparate führte, das laut Analyse, nach Farbe, Röntgenbefund und Dichtebestimmung sich in nichts vom Hauerit unterschied<sup>1)</sup>.

Da Einzelheiten bei DE SÉNARMONT fehlen, wird die von uns mehrfach erprobte Arbeitsvorschrift ausführlicher mitgeteilt: Reagens I (5 g analysenreines Mangansulfat-Tetrahydrat in wenig Wasser) wurde in einem Bombenrohr unter langsamer Zugabe von Reagens II gefällt, das durch anteilweises Eintragen von 5 g Schwefel in eine siedende Lösung von 5 g entwässertem Kaliummonosulfid erhalten worden war. Die Gesamtflüssigkeitsmenge betrug etwa 60 cm<sup>3</sup> und erfüllte das Bombenrohr zur Hälfte. Der Schwefel war von der Kaliummonosulfidlösung nicht vollständig gelöst worden; es befanden sich somit in dem Bombenrohr unter überschüssiger Polysulfidlösung die Fällung von rosa Mangansulfid und ungelöster Schwefel. Dieser große Schwefelüberschuß ist wesentlich für eine vollständige Aufschwefelung des Niederschlages zu MnS<sub>2</sub>. Wählte man statt des Mangansulfats das Chlorid, so war die Aufschwefelung unvollkommen; Anwesenheit von Chlorionen scheint somit verzögernd zu wirken. Zur Synthese wurde das Bombenrohr evakuiert, zugeschmolzen und auf  $170 \pm 10^\circ$  erhitzt. Nach 8 Stunden erschien der rosafarbige Niederschlag gerötet<sup>2)</sup>; nach 24 Stunden war nur wenig nicht umgesetztes MnS vorhanden; nach 60 Stunden war, dem Augenschein nach zu urteilen, alles MnS in rotbraunes MnS<sub>2</sub> übergegangen, neben dem sich überschüssiger Schwefel in Tröpfchen befand. Das Präparat wurde mit etwa 1 Liter heißem Wasser gewaschen, ohne daß es dabei nennenswert mit Luft in Berührung kam. Das Waschwasser wurde durch Alkohol verdrängt und der überschüssige Schwefel durch Schwefelkohlenstoff im SOXHLET'schen Gerät entfernt. Getrocknet wurde über Ätznatron bei 100° im Vakuum. Das Präparat besaß die rotbraune Farbe des natürlichen Haueritpulvers und hielt sich in trockenem Zustande an der Luft unverändert. Die Ausbeute betrug bei der angegebenen Beschickung des Bombenrohres 2—2,5 g.

Die Analyse ergab folgendes:

<sup>1)</sup> Anzeichen für die Entstehung von Hauerit als Nebenprodukt bei der Fällung von MnS oder von MnS-haltigen Mischkristallen hat neuerdings H. SCHNAASE [Z. phys. Chem. B 20 (1933), 116] erhalten, indem er einige Fremdlinien in den Präparaten als Haueritlinien identifizierte.

<sup>2)</sup> Die rosafarbige, aktive Modifikation des MnS reagiert somit unmittelbar mit Polysulfid. Wenn, wie es bei unzureichender Polysulfidmenge vorkam, das rosafarbige Präparat bei der Erhitzung im Bombenrohr grün geworden war, so gelang durch nachträglichen Polysulfidzusatz die Aufschwefelung höchstens zum Teil.



	(1) % gef.	(2) % gef.	% ber. für MnS <sub>2</sub>
Mn . . . . .	46,23	46,31	46,14
S . . . . .	53,37	53,42	53,86
	99,60	99,73	
Mn : S . . . . .	1 : 1,98	1 : 1,98	

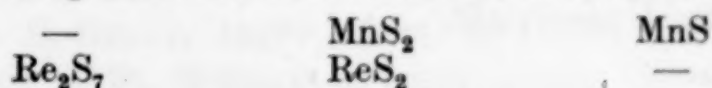
Auf DEBYE-Bildern, die mit Cu<sub>K</sub>-Strahlung aufgenommen waren, fanden sich nur die Haueritlinien; MnS-Linien traten nicht auf. Die Haueritkristalle sind zu klein, als daß man sie direkt wahrnehmen könnte. Ein Versuch, durch nachträgliches, etwa 6 Wochen langes Tempern unter einer 160° warmen Kaliumpolysulfidlösung mikroskopisch sichtbare Haueritkristalle zu erzeugen — zum Impfen war eine sehr kleine Menge natürlichen Haueritpulvers zugegeben — führte nicht zu diesem Ziele; wohl aber erhielt man mit dem nachbehandelten Präparat beim Belichten mit Chromstrahlung ein besonders gutes Röntgenbild, das mit einem entsprechend hergestellten Röntgenbild natürlichen Hauerits verglichen wurde. Sämtliche Linien stimmten in Lage und Intensität überein. Die Gitterkonstante berechnete sich danach für natürlichen und synthetischen Hauerit übereinstimmend zu  $6,095 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . FR. OFFNER<sup>1)</sup> hat neuerdings durch Auswertung PAULING-HUGGINS'scher Messungen denselben Wert  $6,097 \pm 0,005 \text{ \AA}$  erhalten. Das röntgenographisch bestimmte Molekularvolumen von Hauerit ist somit **[34,3]**.

Pyknometrisch fand man mit Petroleum als Sperrflüssigkeit die folgenden hiermit übereinstimmenden Werte:

	$d_{25/4}^0$	MV.
Natürlicher Hauerit . . . . .	3,47	34,3
Synthetischer Hauerit (1) . . .	3,46	34,4
Synthetischer Hauerit (2) . . .	3,47	34,3

Die Feinteiligkeit der synthetischen Präparate war hiernach offenbar ohne Nachteil für die pyknometrische Messung. Die bisher als Standardwerte für Hauerit geführten Beträge<sup>2)</sup>: 34,4—34,6 werden durch die neuen Bestimmungen nur wenig unterschritten. Die bemerkenswerte Weiträumigkeit des Mangandisulfids bleibt bestehen.

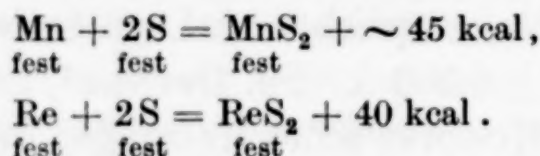
§ 5. Die Chemie der Mangansulfide ist äußerst einfach; es sind nur die beiden Sulfide MnS<sub>2</sub> und MnS bekannt. Von beträchtlichem Interesse ist der Vergleich mit den Sulfiden des homologen Rheniums:



<sup>1)</sup> FR. OFFNER, Z. Kristallogr. 89 (1934), 182.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe; S. 93, 330. Leipzig 1934.

Rheniumheptasulfid zersetzt sich beim Erwärmen exotherm<sup>1)</sup>. Der Schwefeldampfdruck von  $\text{MnS}_2$  erreicht einen Wert von 55 mm bei derselben Temperatur, bei der ihn elementarer Schwefel erreicht, nämlich bei 304°. Eben dieser Druck stellt sich über  $\text{ReS}_2$  aber erst bei 1190° ein. Das Rhenium ist also durch das Bestehen eines freilich thermisch instabilen Heptasulfids und durch eine Beständigkeit des Disulfids gekennzeichnet, die das Existenzvermögen des Mangandisulfids weit übertrifft. Dagegen fehlt das Monosulfid in der Rheniumreihe. Dies entspricht der von W. BILTZ mehrfach angezogenen und u. a. am Schluß der vorangehenden Abhandlung zitierten Valenzregel. Man kann diese Verhältnisse im vorliegenden Zusammenhange noch etwas anders beschreiben, wenn man die Bildungswärmen der beiden Disulfide bei der Entstehung aus den festen Elementen („Gesamtbildungswärmen“) vergleicht. Für  $\text{ReS}_2$  ergab sich diese Bildungswärme unmittelbar aus den tensimetrischen Daten<sup>2)</sup>. Die Bildungswärme von  $\text{MnS}_2$  darf man, da die Anlagerung des zweiten S-Atoms keinen nennenswerten Energiegewinn bringt, gleich der Bildungswärme von  $\text{MnS}$ <sup>3)</sup> setzen und man erhält:



In dieser Beziehung erscheinen beide Disulfide somit energetisch wenig verschieden. Der wesentliche Unterschied, der wiederum die genannte Valenzregel kennzeichnet, ist der, daß  $\text{MnS}_2$  über die Stufe des Monosulfids in die Elemente zerfällt,  $\text{ReS}_2$  aber direkt.

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1931), 3.

<sup>2)</sup> R. JUZA u. W. BILTZ, Z. Elektrochem. **37** (1931), 500.

<sup>3)</sup> Nach kalorimetrischen Messungen für gefälltes  $\text{MnS}$  von THOMSEN u. BERTHELOT (vgl. LANDOLT, BÖRNSTEIN u. ROTH II, 1525; 2. Erg.-B. II, 1516), in Einklang mit Reaktionsgleichgewichten nach K. JELLINEK u. G. VON PODJASKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 268, und nach E. V. BRITZKE, A. F. KAPUSTINSKY u. B. K. WESSELOWSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 69. Eine unmittelbare kalorimetrische Kontrolle an grünem  $\text{MnS}$  wäre immerhin erwünscht.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

**Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1936.



**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 69.<sup>1)</sup>****Über das System Nickelmonosulfid/Nickeldisulfid/Schwefel**

Von WILHELM BILTZ

Kapitel I: Tensionsanalyse des Systems NiS/NiS<sub>2</sub>/S; ADOLF VOIGT<sup>2)</sup> und KARL MEISEL.Kapitel II: Umwandlungsvorgänge in festen Nickelsulfiden; FRIEDRICH WEIBKE, PAUL EHRLICH<sup>3)</sup> und KARL MEISEL.

Mit 8 Figuren im Text

Die Ergebnisse der thermischen Analyse des Systems Nickel/Nickelmonosulfid können zur Zeit wohl als fast völlig eindeutig betrachtet werden. K. BORNEMANN<sup>4)</sup> fand außer der Verbindung NiS noch das Sulfid Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und machte die Existenz von Ni<sub>6</sub>S<sub>5</sub> sehr wahrscheinlich. W. SAVELSBERG<sup>5)</sup> konnte sich bei der Untersuchung des Dreistoffsystems Ni/Fe/S dem Befunde BORNEMANN's anschließen; R. BRILL und E. HALLE<sup>6)</sup> bestätigten röntgenographisch die Existenz von Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und in der Reihe der Kobaltsulfide wurde die Formulierung von Co<sub>6</sub>S<sub>5</sub> durch O. HÜLSMANN und FR. WEIBKE<sup>7)</sup> erwiesen, so daß sie in der Nickelreihe nicht mehr vereinzelt steht.

Das Nickeldisulfid wird zuerst bei L. R. VON FELLENBERG<sup>8)</sup> genannt; doch vermochten ITALO und LILIO BELLUCCI<sup>9)</sup> nach jener Arbeitsvorschrift (Schwefel-Pottasche-Schmelze) das Disulfid nicht zu erhalten. Die erste sichere und einfache Synthese aus Nickelmono-

<sup>1)</sup> Abhandlung 68: W. BILTZ u. FR. WIECHMANN, Zum System Mangan/Schwefel; vgl. die vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> ADOLF VOIGT, Diplomarbeit, Hannover 1933.

<sup>3)</sup> PAUL EHRLICH, Diplomarbeit, Hannover 1934.

<sup>4)</sup> K. BORNEMANN, Metallurgie 5 (1908), 13; 7 (1910), 667; vgl. M. HANSEN, Zweistofflegierungen, S. 942. J. Springer, Berlin 1936.

<sup>5)</sup> W. SAVELSBERG, Dissertation, Technische Hochschule Berlin 1932.

<sup>6)</sup> R. BRILL u. E. HALLE, Angew. Chem. 48 (1935), 787.

<sup>7)</sup> O. HÜLSMANN u. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 227 (1936), 120.

<sup>8)</sup> L. R. VON FELLENBERG, Pogg. Ann. 50 (1840), 75.

<sup>9)</sup> ITALO u. LILIO BELLUCCI, Gazz. chim. ital. 38 I (1908), 635.

sulfid und Schwefel beschrieb R. SCHEUER 1921<sup>1)</sup>. W. F. DE JONG und A. W. V. WILLEMS<sup>2)</sup>, denen diese Literaturstelle begreiflicherweise unbekannt geblieben war, stellten  $\text{NiS}_2$  ebenfalls aus Monosulfid und Schwefel dar und sicherten den Existenznachweis entscheidend durch die röntgenographische Gitterbestimmung:  $\text{NiS}_2$  besitzt Pyritstruktur. Die Tensionsanalyse zeigte uns zwischen  $\text{NiS}$  und  $\text{NiS}_2$  keine weitere Verbindung. Aber es besteht wie in der Eisen- und Kobaltreihe ein Mischkristall von der Grenzzusammensetzung  $\text{NiS}_{1,2}$ . Das Disulfid vermag, wie die Tensionsanalyse des weiteren zeigte, sehr viel Schwefel zu lösen. Somit bestehen folgende Stoffe:

nachgewiesen durch:

$\text{NiS}_2/\text{S}$	Lösung von S in $\text{NiS}_2$	} Tensionsanalyse
$\text{NiS}_2$		
$\text{NiS}$ bis $\text{NiS}_{1,2}$	hexagonaler Mischkristall.	} Untersuchung der festen Bodenkörper
$\text{NiS}$	trigonal (Millerit) bzw. hexagonal.	
$\text{NiS}$		} thermische Analyse
$\text{Ni}_6\text{S}_5$		
$\text{Ni}_3\text{S}_2$		

Ferner findet sich ein  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  vom Spinelltypus in natürlichen Mineralien (Polydymit) stabilisiert<sup>3)</sup>; als Gleichgewichtsstoff oder als einheitliches natürliches bzw. synthetisches Produkt ist es nicht bekannt. Von den sonst noch beschriebenen Nickelsulfiden betrachten wir mit BORNEMANN das „ $\text{Ni}_2\text{S}$ “ als Eutektikum. Die Zusammensetzungen  $\text{NiS}_{1,5}$ ,  $\text{NiS}_{1,4}$ ,  $\text{NiS}_{1,33}$  (aus Lösung erhalten) und  $\text{NiS}_{1,25}$  entsprechen Gemischen oder zum Teil vielleicht Mischkristallen. Die Formulierungen  $\text{NiS}_{4,4}$ ,  $\text{NiS}_4$  und  $\text{NiS}_{3,5}$  in der älteren Literatur weisen darauf hin, daß auch den früheren Beobachtern die starke Aufnahmefähigkeit des Nickeldisulfids für Schwefel nicht entgangen ist; aber als Verbindungen sind all diese so formulierten Stoffe zu streichen.

Eine ausführliche Untersuchung wurde dem Polymorphismus des Nickelmonosulfides gewidmet. Unterhalb  $396^\circ$  kristallisiert der Stoff als Millerit trigonal; oberhalb als Hochtemperaturform hexagonal im Nickelarsenid-Typ. Es liegt Enantiotropie vor; aber die Rückumwandlung der abgekühlten Hochtemperaturform unterliegt starken Verzögerungen und Hemmungen. Die Hochtemperaturform vermag

<sup>1)</sup> Vgl. die unter Leitung von W. ESCHWEILER angefertigte Dissertation, Hannover 1921.

<sup>2)</sup> W. F. DE JONG u. A. W. V. WILLEMS, Z. anorgan. u. allg. Chem. 160 (1927), 185.

<sup>3)</sup> Vgl. über  $\text{Co}_3\text{S}_4$  O. HÜLSMANN u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 82.



mit Schwefelüberschuß den genannten Mischkristall mit der Sättigungsgrenze  $\text{NiS}_{1,2}$  zu bilden. Durch dieses Vermögen erklären sich die röntgenographischen Befunde an den Abbauprodukten der Tensionsanalyse einerseits, die Formen der Isothermen andererseits, wie das im folgenden näher erläutert wird.

Ein vorläufiger Vergleich<sup>1)</sup> der Nickelsulfide und der Sulfide von Mangan, Eisen und Kobalt ergibt folgendes:

Tabelle 1  
Übersicht über die Mn-, Fe-, Co- und Ni-Sulfide

	Mn	Fe	Co	Ni
<b>MS<sub>2</sub></b> Schwefel- aufnahme	Weder natürlicher noch synthetischer Hauerit enthält S-Überschuß	Pyritphase über $\text{FeS}_2$ hinaus bis $\text{FeS}_{2,04}$ festgestellt	Erst bei der Zusammensetz. $\text{CoS}_{2,8}$ wurde die Tension freien Schwefels erreicht	Erst bei „ $\text{NiS}_{3,5}$ bis $\text{NiS}_4$ “ wurde die Tension freien Schwefels erreicht
Struktur	Pyrit-Typ	Pyrit	Pyrit-Typ	Pyrit-Typ
$\text{MV}_R$	34,3	24,0	27,2	$\gtrsim 28,6$
$\text{MV}_{\text{pyk.}}$	34,3	24,0	26,0	28,0
Zersetzungsdruck für $\text{MS}_{1,6}$ ; $t = 700^\circ$	Etwa 16 Atm. = S-Dampfdruck	600 mm	35 mm	136 mm
<b>Mischkristalle</b> bei Normaltemperatur	$\text{MnS}_2/\text{MnS}$ keine Mischbarkeit beobachtet	$\text{FeS}_{1,12}$ (Magnetkies)	$\text{CoS}_{1,3}$	$\text{NiS}_{1,2}$ bei etwa $400^\circ$
<b>MS</b> Schmelzpunkt angenähert	$\gtrsim 1260^\circ$	$1195^\circ$	$1135^\circ$	$\gtrsim 810^\circ$
Struktur	NaCl-Typ	NiAs-Typ Umwdp. $138^\circ$ u. $238^\circ$	NiAs-Typ	Millerit-Typ trig. Umwdp. $396^\circ$ , NiAs-Typ hexg.
$\text{MV}_R$	21,4 <sub>4</sub>	—	15,4	17,0 Millerit; 16,5 Hochtemperaturform
$\text{MV}_{\text{pyk.}}$	22,1 <sub>5</sub>	18,4 <sub>5</sub> bis 18,8	16,4	16,8 Hochtemperaturform
Bildungswärme aus fest. Partnern	$\sim 45$ kcal	22,8 kcal	$(\sim 20 \text{ kcal})^2)$	$(\sim 17 \text{ kcal})^2)$
<b>Niedere Sulfide</b>	Mn/MnS Mischungslücke im fl. Zustand	Fe/FeS eutekt. Syst.	$\text{Co}_6\text{S}_5$ $\text{Co}_4\text{S}_3$	$\text{Ni}_6\text{S}_5$ $\text{Ni}_3\text{S}_2$

<sup>1)</sup> Ausführlicher über den Vergleich der nunmehr untersuchten Metallsulfide der siebenten und achten Gruppe des periodischen Systems wird später berichtet werden. <sup>2)</sup> Gefällte Präparate.

Stofflich fällt die Einfachheit des Mn/S-Systems auf (nur  $\text{MnS}_2$  und  $\text{MnS}$  ohne nennenswerte Tendenz zur Bildung fester Lösungen) gegenüber der Vielseitigkeit bei Ni/S, wo das höchste Sulfid  $\text{NiS}_2$  reichlich Schwefel löst und sich eine Verbindungsfähigkeit über die Sulfide  $\text{NiS}$  und  $\text{Ni}_8\text{S}_5$  bis zu dem schwefelärmsten Sulfid der ganzen Gruppe  $\text{NiS}_{0,667}$  verfolgen läßt. Energetisch fällt vor allem die Unbeständigkeit von  $\text{MnS}_2$  auf; ein Maximum der Beständigkeit liegt bei  $\text{CoS}_2$  vor. Ungefähr invers dieser Abstufung geht die Bildungswärme der Monosulfide; bei  $\text{MnS}$  ist sie weitaus am höchsten; bei  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  und  $\text{NiS}$  ist sie, soweit die bisherige unvollkommene Erfahrung eine Aussage gestattet, vergleichsweise nicht allzu verschieden. Raumchemisch ist das Minimum beim Eisenpyrit und der Höchstwert beim Hauerit besonders merkwürdig; ein Vergleich findet sich bereits in der „Raumchemie der festen Stoffe“ (S. 330).

## Kapitel I

### Tensionsanalyse des Systems Nickelmonosulfid/Nickeldisulfid/Schwefel

ADOLF VOIGT und KARL MEISEL

§ 1. Darstellung von Nickelmonosulfid und Nickeldisulfid.  $\text{NiS}$  wurde durch Fällen einer kalten, ammoniakalischen Lösung von 30 g kobaltfreiem  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) in 1 Liter Wasser mit Schwefelwasserstoff erhalten. Der Niederschlag wurde in einer Kohlensäureatmosphäre abgesaugt und mit essigsäurehaltigem, verdünntem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Der Sulfidschlamm wurde zunächst in einer Trockenpistole ohne besonderes Trockenmittel 8 Stunden lang im Wasserstrahlvakuum bei einer schließlich auf  $150^\circ$  gesteigerten Temperatur getrocknet und nach Beschickung der Trockenpistole mit Ätznatron weitere 4 Stunden bei  $180^\circ$  im Vakuum einer Ölpumpe entwässert. Schließlich wurde das Präparat in einem besonderen Kölbchen bei  $400^\circ$  im Hochvakuum 5–12 Stunden scharf getrocknet und entgast, wobei man vorsichtig verfahren mußte, um ein Verstäuben des Stoffes zu vermeiden.

Zur Darstellung von  $\text{NiS}_2$  wurde das Monosulfid mit dreimal destilliertem Schwefel (4–5fache Menge des rechnerisch Benötigten) in Einschmelzrohren erhitzt. DE JONG und WILLEMS<sup>1)</sup> verfahren in dieser Weise bei  $170$ – $180^\circ$  (Erhitzungszeit 2 Tage). Wir fanden es für unsere scharf getrockneten  $\text{NiS}$ -Präparate vorteilhafter, eine

<sup>1)</sup> W. F. DE JONG u. A. W. V. WILLEMS, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 185.



höhere Temperatur ( $350^{\circ}$  und darüber) zu verwenden. Es eignet sich nicht jedes Nickelmonosulfid gleich gut zur Aufschwefelung. Bei  $450^{\circ}$  vorbehandelte NiS-Präparate bedürfen zur Aufschwefelung einer langen Zeit und einer bis  $500^{\circ}$  erhöhten Temperatur; NiS-Präparate, die bei  $550$ – $600^{\circ}$  erhitzt gewesen waren, konnten bei  $170$  bis  $180^{\circ}$  nur bis  $\text{NiS}_{1,5}$  aufgeschwefelt werden, während mit einem aktiveren NiS die Aufschwefelung nach DE JONG und WILLEMS bis  $\text{NiS}_{2,4}$  gelang. Sämtliche Nickelsulfidpräparate lassen sich in kaltem Königswasser auflösen; die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels und die elektrolytische Abscheidung des Nickels erfolgten wie üblich.

Tabelle 2  
Präparate und Analysen

	% Ni gef.	% S gef.	NiS <sub>n</sub>
Berechnet für NiS . . . . .	64,67	35,33	—
Endgültige Trocknung 5 Std. bei $400^{\circ}$ (VOIGT) . . . . .	{ 64,13 63,76	{ 35,74 36,08	{ NiS <sub>1,02</sub> NiS <sub>1,035</sub>
Endgültige Trocknung 12 Std. bei $400^{\circ}$ (EHRlich) . . . . .	{ 64,48 64,38	{ 34,66 35,06	{ NiS <sub>0,98</sub> NiS <sub>1,00</sub>
Bei $300^{\circ}$ getrocknet (EHRlich) . . .	64,83	35,11	NiS <sub>0,99</sub>
Berechnet für NiS <sub>2</sub> . . . . .	47,79	52,21	—
NiS bei $400^{\circ}$ getrocknet und 6 Std. bei $350^{\circ}$ aufgeschwefelt (VOIGT) .	47,49	52,69	NiS <sub>2,08</sub>
NiS 5 Std. bei $450^{\circ}$ geschwefelt (VOIGT)	47,59	52,56	NiS <sub>2,02</sub>
NiS (bei $450^{\circ}$ getr.) bei $450^{\circ}$ auf- geschwefelt u. nochmals 4—12 Tage bei $450$ – $500^{\circ}$ aufgeschwef. (EHRlich)	{ 47,94 47,84 48,03	{ 52,13 51,73 51,91	{ NiS <sub>1,99</sub> NiS <sub>1,98</sub> NiS <sub>1,98</sub>

Das feinverteilte feuchte Nickelmonosulfid ist luftempfindlich, und das Disulfid auch in trockenem Zustande. Deshalb muß bei der Darstellung und Handhabung entsprechend verfahren werden. Aus dem Disulfid entsteht durch Lufteinwirkung  $\text{SO}_2$  (Sulfat ließ sich nicht nachweisen), das an dem Präparat zum Teil adsorbiert bleibt. Beim Erhitzen solcher Präparate in zugeschmolzenen Röhren, wie es für die Untersuchung der Umwandlungserscheinungen nötig war, wurde das adsorbierte Schwefeldioxyd entbunden und die Röhren explodierten.

§ 2. Der tensimetrische Abbau. Die Ergebnisse enthalten Tabelle 3 und Fig. 1. Das Arbeitsverfahren, auch das Beseitigen der Fremdtension vor Beginn der gültigen Einstellungen war das übliche. Sehr erleichtert wurde die Arbeit hier durch eine ungemein schnelle

Einstellung der Drucke in beiden Richtungen. Im allgemeinen war eine Messung von oben und unten innerhalb von 2 Stunden fertig, wobei mindestens für die Hälfte der Einstellzeit eine Konstanz des Druckes gefordert und erreicht wurde.

Tabelle 3  
Isothermen zum System Ni/S

Drucke in mm. Einstellungen von oben und unten.  $n$  = Grammatome S auf 1 Grammatom Ni; Einwaage 1 bis 2 g. Volumen von Reaktionsraum und Leitung 27 cm<sup>3</sup>. Ausgangspräparat NiS<sub>2,02</sub> (VOIGT)

**Versuchsreihe bei 390°**

$p$ :	316	316	315	311	297	288	275	263	253	230	218	32	0
$n$ :	4,34	3,66	3,63	3,24	2,98	2,90	2,75	2,62	2,47	2,24	2,12	2,04	2,03

**Versuchsreihe bei 650°**

$p$ :	42,5	40	37	35	31,5	29	27	24	23	21	7	0
$n$ :	2,02	1,90	1,76	1,61	1,51	1,41	1,25	1,19	1,12	1,10	1,05	1,04

**Versuchsreihe bei 700°**

$p$ :	154	140	140	135	105	91	40	5	0
$n$ :	2,02	1,87	1,68	1,49	1,32	1,16	1,09	1,06	1,03

**Versuchsreihe bei 720°**

$p$ :	260	242	228	215	194	185	173	150	141	99	31	0
$n$ :	2,01	1,89	1,75	1,60	1,49	1,40	1,24	1,18	1,11	1,09	1,05	1,04

**Versuchsreihe bei 730°**

$p$ :	324	307	287	276	222	203	67	11	0
$n$ :	2,01	1,85	1,67	1,48	1,31	1,15	1,09	1,06	1,03

**Versuchsreihe bei 760°**

$p$ :	649	588	545	493	430	406	107	22	0
$n$ :	1,99	1,83	1,65	1,46	1,29	1,13	1,08	1,05	1,03

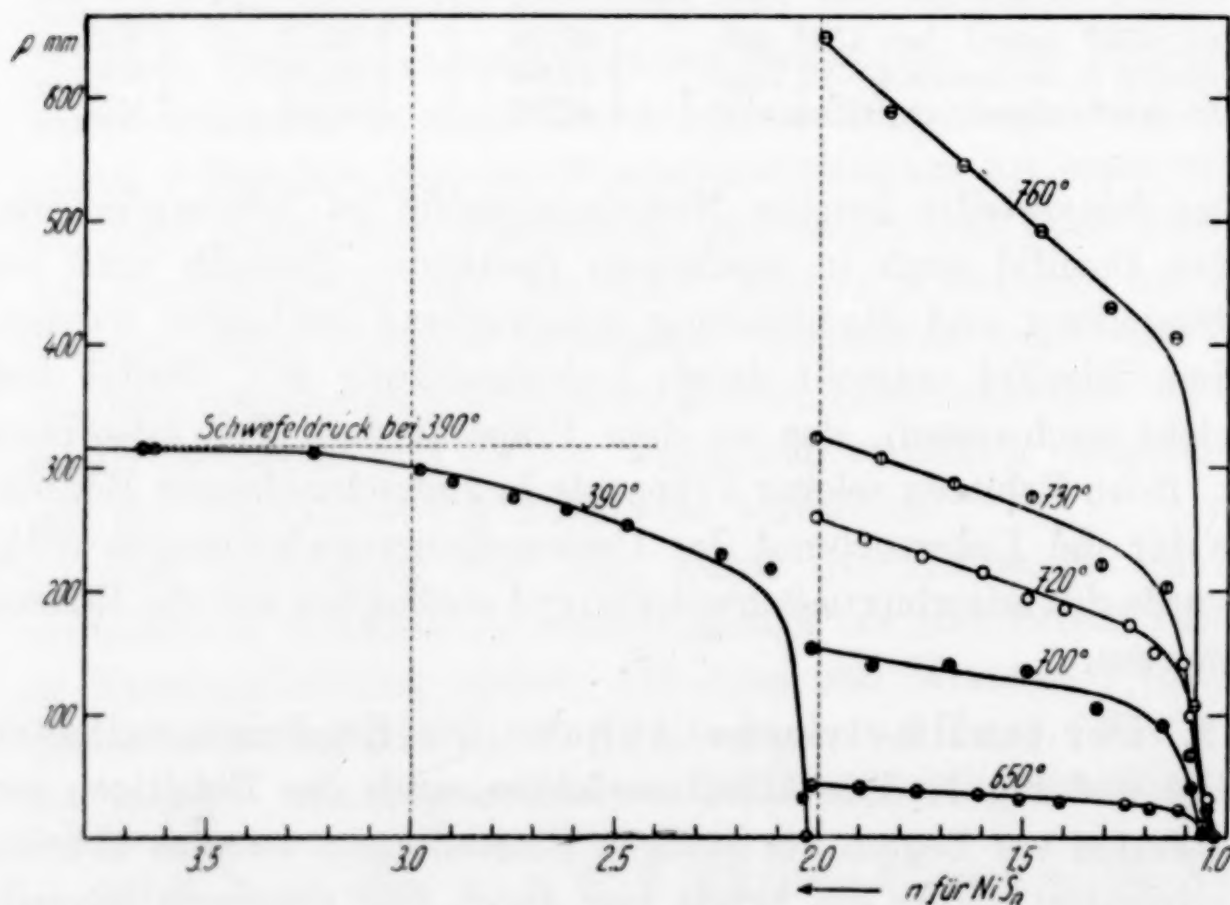


Fig. 1



Das Ausgangspräparat entsprach ziemlich genau der stöchiometrischen Formel des Disulfids. Um dessen Schwefelaufnahme zu prüfen und  $\text{NiS}_2$  als obere Grenzverbindung zu kennzeichnen, behandelte („schmorte“) man das Disulfid nach Entfernung der Fremdtension im Reaktionsgefäß des Tensimeters mit einem großen Schwefelüberschuß.

Hierzu war an dem Einfüllstutzen des Reaktionsgefäßes ein rechtwinklig gebogenes Quarzrohr angesetzt, in dem sich Schwefel befand. Man hielt dieses Quarzrohr auf  $480^\circ$ , während das Präparat selbst etwa  $600^\circ$  warm war. Auf diese Weise stand etwa 24 Stunden hindurch das erhitzte Präparat unter einem Schwefeldampfdruck von über einer Atmosphäre. Man kühlte dann das Reaktionsgefäß ab, so daß der gesamte vorgelegte Schwefel zu dem Präparat destillierte, und entfernte das Ansatzstück. Dann begann der Abbau zunächst bei  $390^\circ$ .

Wie man sieht, ist dem Steilabfall der Schwefeldrucke bei  $\text{NiS}_2$  ein großes Lösungsgebiet vorgelagert. Erst bei 3,5–4 Grammatomen Schwefel wird der in Fig. 1 durch die gestrichelte Horizontale angemerkte Druck freien Schwefels erreicht. Als zweites Ergebnis ist der Isothermentafel zu entnehmen, daß zwischen  $\text{NiS}_2$  und  $\text{NiS}$  eine Gleichgewichtsverbindung mittleren Schwefelgehaltes nicht existiert. Ebenso wenig wie im System  $\text{CoS}/\text{CoS}_2$  tritt also hier ein Sesquisulfid oder ein Thiospinell auf. Die Isothermen sind indessen in keinem Teile horizontal, noch fallen sie längs der Ordinate bei  $\text{NiS}$  vertikal ein. Vielmehr besteht offenbar, wie beim Eisen- und Kobaltsulfid ein Einphasengebiet Nickelmonosulfids mit Schwefelüberschuß, dessen obere Schwefelgrenze sich aus dem Verlaufe der Isothermen nicht ohne weiteres ablesen läßt. Zum Unterschiede vom Kobalt- und besonders vom Eisensystem schließt sich aber hier im Gebiete höherer Schwefelkonzentrationen bei den Temperaturen über  $650^\circ$  keineswegs ein reines Zweiphasengebiet mit  $\text{MS}_2$  und dem an Schwefel gesättigten  $\text{MS}$  mit horizontalem Isothermenverlauf an.

Auf eine thermodynamische Auswertung wurde angesichts des Verlaufes der Kurven verzichtet. Sicher ist indessen, daß Nickeldisulfid wärmebeständiger ist, als Kobaltdisulfid; man sieht dies ohne weiteres beim Vergleiche der beiden Isothermentafeln. In der vorliegenden Abhandlung vorausgestellten Zusammenfassung (Tabelle 1 S. 277) sind, damit man dies in Zahlen ausdrückte, die Schwefeldampfdrucke bei einer mittleren Konzentration  $\text{MS}_{1,6}$  und  $700^\circ$  für die gesamte Mangan/Eisen-Reihe tabelliert.

§ 3<sup>1)</sup>. Über die Abhängigkeit des Magnetismus von der Zusammensetzung der Sulfide beim Eisen haben R. JUZA und W. BILTZ<sup>2)</sup> berichtet; das Maximum des Ferromagnetismus lag bei  $\text{FeS}_{1,12}$ . Wie H. HARALDSEN<sup>3)</sup> an hiesigen Kobaltsulfidpräparaten fand, sinkt der Paramagnetismus von  $\text{CoS}_2$  bis etwa  $\text{CoS}_{1,3}$  linear, einem Zweiphasengebiet entsprechend; darüber hinaus ist das Absinken schwächer. Sehr bemerkenswerter Weise zeigen alle Präparate, die  $\text{CoS}_2$  enthalten, eine Zunahme des Magnetismus mit sinkender Temperatur, die bei  $-183^\circ$  von der Größenordnung ferromagnetischer Substanzen wird. Eine solche Temperaturabhängigkeit fehlt, wie an hiesigen Präparaten H. HARALDSEN und W. KLEMM<sup>4)</sup> feststellten, dem  $\text{NiS}_2$ . A. VOIGT hat die Abhängigkeit des Magnetismus von der Zusammensetzung der Nickelsulfide bei Zimmertemperatur bestimmt. Nach seinen Messungen ergibt sich folgendes Bild:

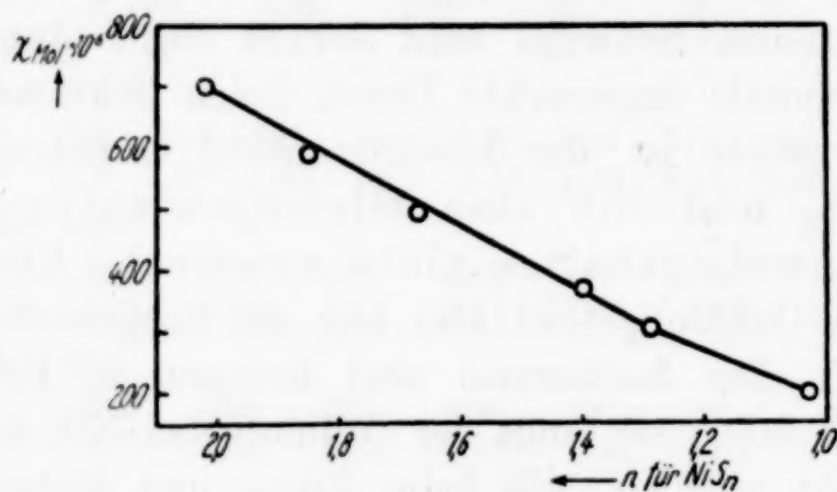


Fig. 2

Zwischen  $\text{NiS}_2$  und etwa  $\text{NiS}_{1,3}$  folgt die molekulare Suszeptibilität<sup>5)</sup> dem Schwefelgehalte linear; in der Nähe von  $\text{NiS}_{1,3}$  — die Grenze wurde nicht bestimmt — wird die Abnahme des Magnetismus mit dem Schwefelentzug etwas schwächer. Dies wäre allein aus Fig. 2 nicht sicher zu erschließen, ist aber durchaus vereinbar mit dem Befunde HARALDSENS beim Kobaltsulfid und

<sup>1)</sup> Für die magnetischen Messungen, die Dichtemessungen und die Röntgenaufnahmen wurden durch tensimetrischen Abbau von Disulfid besondere Präparate mit mittlerem Schwefelgehalt hergestellt; der Schwefelgehalt wurde jeweils aus der Zusammensetzung des Ausgangspräparates und der Menge des abgegebenen Schwefels bestimmt und durch Einwaage und Auswaage kontrolliert.

<sup>2)</sup> R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 285.

<sup>3)</sup> H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 85.

<sup>4)</sup> H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 412.

<sup>5)</sup> Eine Feldstärkenabhängigkeit war vorhanden, aber sie war gering; wie üblich wurde auf die Feldstärke  $\infty$  extrapoliert.



mit unseren weiteren Befunden. Es sieht also so aus, als ob auch bei den Nickelsulfiden ein Zweiphasengebiet an ein Einphasengebiet grenzt.

§ 4. Dichtemessungen. Nickeldisulfid ist röntgenographisch von DE JONG und WILLEMS<sup>1)</sup> gemessen worden. Aus der Gitterkonstante berechnet sich das Molekularvolumen zu 28,6. Aber das Präparat enthielt einen beträchtlichen Schwefelüberschuß:  $\text{NiS}_{2,18}$ . Es läßt sich schwer sagen, in welcher Weise dieser das Volumen beeinflusste. Die pyknometrische Messung an unserem Präparat  $\text{NiS}_{2,02}$  ergab  $MV = 28,2$ . Aus dieser und der Gesamtheit der Messungen an Präparaten benachbarten Schwefelgehaltes (vgl. Fig. 3) möchten wir **28,0** als den zur Zeit wahrscheinlichsten Wert für  $\text{NiS}_2$  betrachten. Für  $\text{NiS}$  liegen folgende Messungen vor:

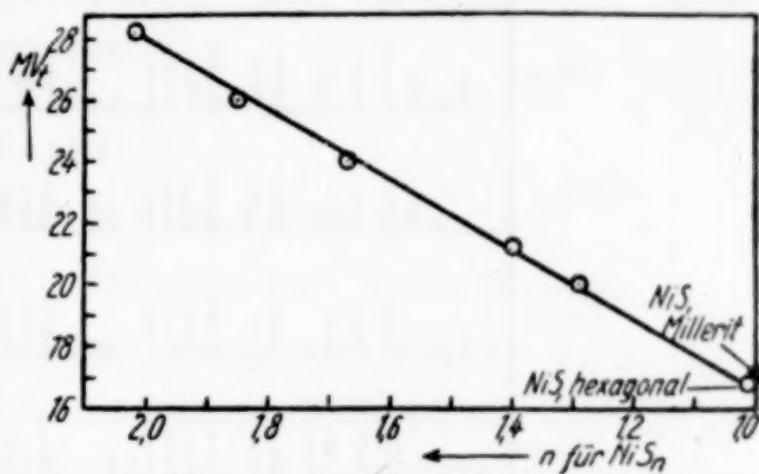


Fig. 3

$MV_R$  **17,0** Millerit, trigonal. N. H. KOLKMEIJER und A. L. TH. MOESVELD<sup>2)</sup>.  
 $MV_{pyk.}$  16,8,  $\text{NiS}_{1,02}$ . A. VOIGT.  
 $MV_R$  **16,5** NiAs-Typ, hexagonal,  $\text{NiS}_{1,03}$ . FR. WEIBKE, vgl. Kapitel II, § 6, S. 293.

Das Präparat von VOIGT war möglicherweise physikalisch nicht ganz einheitlich (vgl. Kapitel II dieser Abhandlung), insofern es vielleicht außer dem NiAs-Typ noch Millerit enthielt; hierdurch und auch aus dem Messungsverfahren (Pyknometerwert: Röntgenwert) erklärt sich unschwer das Plus gegenüber  $MV_R$ . Über die Deutung des Literaturwertes 16,2 (ALSÉN, LEVI, BARONI) vgl. Kapitel II, § 6. Als Schwefelvolumen ergibt sich subtraktiv 10,4 (aus Millerit) bzw. 9,9 (aus NiAs-Typ). Für die Raumbeanspruchung des zweiten Schwefelatoms folgt 11,0 bzw. 11,5<sup>3)</sup>.

Fig. 3 läßt die Linearität der Zuordnung von Raumbeanspruchung und Schwefelgehalt im Gebiete  $\text{NiS}_2$  bis  $\text{NiS}$  erkennen. Literaturwerte für das Mineral  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (vgl. Strukturbericht) stimmen unter sich nicht

<sup>1)</sup> W. F. DE JONG u. A. W. V. WILLEMS, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 185.

<sup>2)</sup> N. H. KOLKMEIJER u. A. L. TH. MOESVELD, Z. Kristallogr. 80 (1931), 91.

<sup>3)</sup> In der „Raumchemie der festen Stoffe“, S. 94 u. 330, finden sich Nickelsulfid-Volumwerte, die hiernach als überholt zu betrachten sind.

sehr gut überein; die Volumwerte liegen oberhalb unserer Geraden. Da es sich um Ungleichgewichtsstoffe handelt, war eine Einordnung auch nicht zu erwarten.

§ 5. Röntgenbilder. Die mit ungefilterter Eisenstrahlung aufgenommenen Debyeogramme (Fig. 4) zeigen, daß sämtliche Bilder

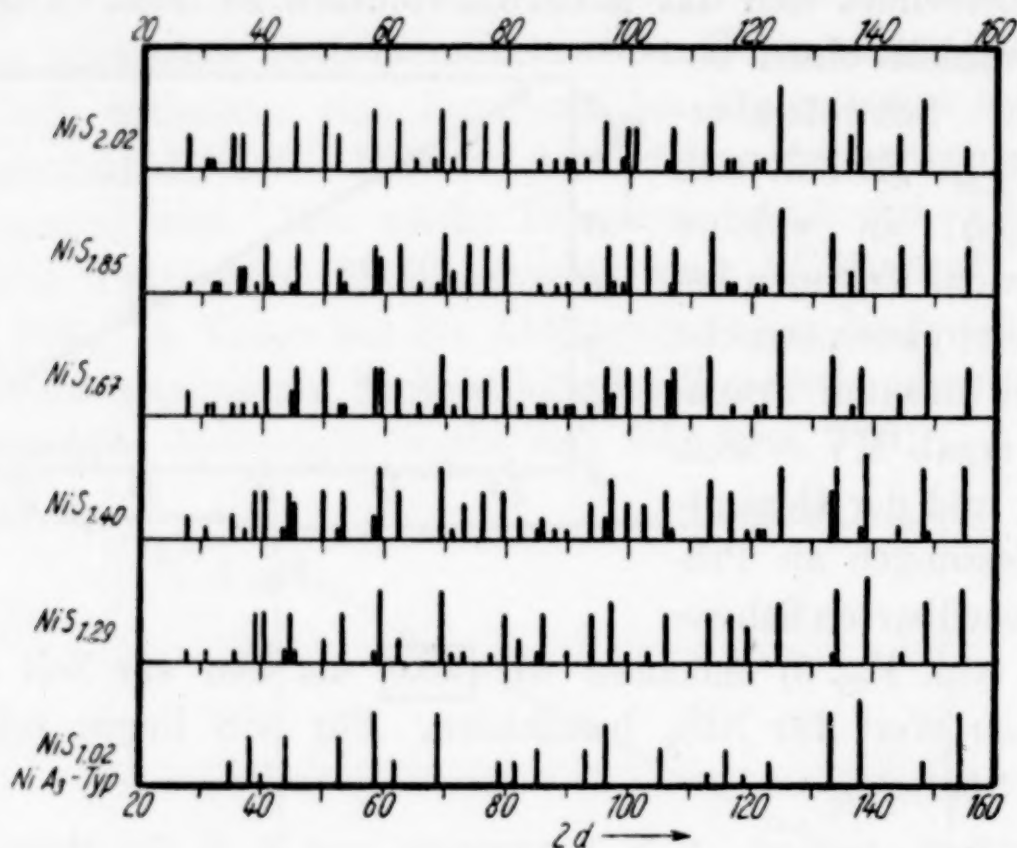


Fig. 4

zwischen  $\text{NiS}_{1.85}$  und  $\text{NiS}_{1.29}$  als Mischungen der Bilder von  $\text{NiS}_{2.02}$  und  $\text{NiS}_{1.02}$  aufzufassen sind<sup>1)</sup>. Hiernach liegt ein Zweiphasensystem vor; die Präparate sind Mischungen von  $\text{NiS}_2$  und  $\text{NiS}$ -Phase, und zwar besitzt die letztere in der hier vorliegenden Form den  $\text{NiAs}$ -Typ. Anzeichen für Zwischenverbindungen, etwa  $\text{Ni}_2\text{S}_3$  oder  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , finden sich nicht.

Hinsichtlich dieser letzten negativen Aussage ist der Röntgenbefund im Einklange mit dem tensionsanalytischen Zustandsdiagramm; im übrigen aber besteht ein Widerspruch: denn die Tensionsanalyse zeigte eine weitgehende gegenseitige Löslichkeit von  $\text{NiS}$  und  $\text{NiS}_2$ . Nach den magnetischen Messungen schien dagegen ein Zweiphasengebiet vorzuliegen und nach den Röntgenbildern ist es sicher; die Dichtemessungen vermögen hier nicht zu entscheiden. Es sieht also

<sup>1)</sup> Die  $\text{NiS}$ -Linien sind im  $\text{NiS}_{1.29}$  und den übrigen schwefelreicheren Präparaten etwas nach höheren Ablenkungswinkeln verschoben; das steht im Einklange mit der Auffassung, daß es sich bei den stöchiometrisch schwefelreicheren Mischkristallen um Subtraktionsmischkristalle im Sinne GUNNAR HÄGGS' handelt, vgl. Kapitel II, § 6, S. 293.



so aus, als ob zwar bei höheren Temperaturen (650° und darüber) die gegenseitige Löslichkeit der Partner beträchtlich ist; aber bei niedriger Temperatur, d. h. bei der Raumtemperatur, auf die sich die magnetischen und die Röntgenbeobachtungen beziehen, hätten wir eine Entmischung in zwei Phasen. An sich erscheint eine solche Deutung nicht fernliegend. Es wurde aber, zumal NiS polymorph ist, noch eine weitere ausführliche Untersuchung über den Zustand fester Nickelsulfid-Präparate vorgenommen.

## Kapitel II

### Umwandlungsvorgänge in festen Nickelsulfiden

FRIEDRICH WEIBKE, PAUL EHRLICH und KARL MEISEL

Außer den präparativ erhaltenen, synthetischen Sulfidproben (Tabelle 2 S. 279) standen drei Proben natürlichen Millerits zur Verfügung:

	Millerit I <sup>1)</sup> Gass Mine Pennsylv. (in %)	Millerit II, Grube Viktoria, Littfeld, Westfalen (in %)	Ber. für NiS (in %)	Millerit III, Gass Mine, Pennsylv.
Ni	64,19	64,00	64,67	Das Mineral war als dünne Decke auf der Gangart aufgewachsen, von der es nicht völlig getrennt wer- den konnte
Fe	0,59	—	—	
S	35,17	35,99	35,33	
	99,95	99,99		
M : S	1 : 0,99	1 : 1,03		

Für die folgende Untersuchung erwies es sich als bedeutsam, daß der Millerit II gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung einen merklichen Schwefelüberschuß enthielt.

§ 1. Die Umwandlung von Millerit. Wie ALSÉN (Strukturbericht) und ferner KOLKMEIJER und MOESVELD<sup>2)</sup> fanden, geht Millerit beim Erhitzen in die hexagonale Modifikation über; andererseits ließ sich bei niedriger Darstellungstemperatur Millerit präparativ erhalten, während bei höherer Temperatur durch Synthese die hexagonale Form entstand. Über die Umwandlungstemperatur und über die Reversibilität der Umwandlung war nichts Genaueres bekannt. Über die Struktur gefällter NiS-Proben berichtete RÖHNER<sup>3)</sup>, es seien Mischungen beider Modifikationen. LEVI und BARONI<sup>4)</sup> unterschieden das

<sup>1)</sup> Die Probe war uns dankenswerterweise aus der Mineraliensammlung der Technischen Hochschule von Herrn Professor Dr. J. BEGER überlassen. Die anderen Stücke waren durch den Mineralienhandel bezogen.

<sup>2)</sup> N. H. KOLKMEIJER u. A. L. TH. MOESVELD, Z. Kristallogr. 80 (1931), 91.

<sup>3)</sup> J. C. RÖHNER, Dissertation Utrecht 1929.

<sup>4)</sup> G. R. LEVI u. A. BARONI, Z. Kristallogr. 92 (1935), 210.

aus ammoniakalischer Lösung gefällte, amorphe  $\alpha$ -NiS von dem aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen  $\gamma$ -NiS (Millerit) und dem aus essigsaurer Lösung entstandenen  $\beta$ -NiS (hexagonal). Obwohl die hexagonale Form die Hochtemperaturform ist, bildet sie sich, wie wir bestätigen konnten<sup>1)</sup>, unter Umständen primär bei niedriger Temperatur (vgl. § 2 dieses Kapitels, dritter Absatz).

Sämtliche Umwandlungerscheinungen wurden bei uns nach dem thermischen Differenzverfahren von SALADIN-LE CHATELIER untersucht. Die hiesige Einrichtung ist in allen Einzelheiten (automatischer Heizofen, Temperaturmessung, erschütterungsfreie Aufhängung des Gerätes) von FR. WEIBKE<sup>2)</sup> beschrieben worden. Die Proben (im allgemeinen etwa 3—4 g) waren in „Saladin-Röhrchen“ (vgl. die hier vorangehende Abhandlung, S. 270 Anm. 3) eingeschmolzen.

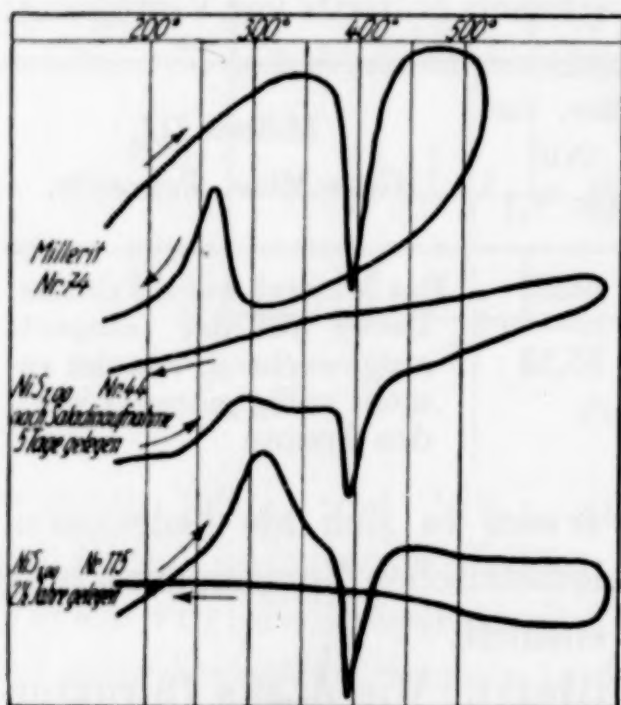


Fig. 5

Als Vergleichskörper, der in seiner spezifischen Wärme von den Nickelsulfiden sich nicht allzu weit unterschied und, wie Vorversuche gezeigt hatten, keinen Umwandlungspunkt hat, bewährte sich Zinkoxyd.

Als typisches Bild für die reversible Milleritumwandlung geben wir die Erhitzungs- und Abkühlungskurve von Millerit I in Fig. 5 (oberes Bild). Als Umwandlungstemperatur gilt die der Kurvenspitze, weil die Eichkurven (Schmpp. von Sn, Cd und Zn) so ausgewertet waren. Es fragt sich, ob man aus

der Stärke des registrierten Effektes einen Schluß auf die Umwandlungswärme ziehen kann. Wir wählten als Maßstab, der aber lediglich relative Bedeutung besitzt, die Größe des Ausschlages<sup>3)</sup>; durch Vergleich mit den Effekten bei der Eichung der Versuchsanordnung durch

<sup>1)</sup> Durchaus unvereinbar mit unseren Erfahrungen ist der Befund von G. R. LEVI u. A. BARONI, Millerit wandle sich bei gewöhnlicher Temperatur in hexagonales NiS um. Wie die Autoren selbst bemerken, widerspricht dies schon der Tatsache, daß Millerit die einzige NiS-Form ist, die sich als Mineral in der Natur findet.

<sup>2)</sup> FR. WEIBKE, Chem. Fabrik 8 (1935), 124.

<sup>3)</sup> Die Kurve vergleicht Temperaturen mit Temperaturunterschieden, nicht, wie bei kalorimetrischen Messungen, Zeiten mit Temperaturunterschieden.



die schmelzenden Metalle bekannter Schmelzwärme lassen sich nach diesen Strecken die Umwandlungswärmen abschätzen.

Wie sehr zahlreiche Versuche mit natürlichem und präparativ erhaltenem Millerit, von denen Fig. 5 und Tabelle 4 Beispiele geben, zeigten, liegt die Umwandlungstemperatur des Millerits bei  $[396^{\circ}]$ . Die Umwandlung des Millerits I,  $\text{NiS}_{0,99}$ , erwies sich unmittelbar als teilweise umkehrbar, wie die Fig. 5 zeigt. Allerdings tritt eine Unterkühlung um über  $100^{\circ}$  auf und die Unvollkommenheit der Umkehrung kennzeichnet sich durch den Unterschied des Wärmeverbrauches auf dem Hinwege ( $\sim 7$  cal) und der Wärmelieferung auf dem Rückwege ( $\sim 4$  cal). Entsprechend gibt die unmittelbare Wiederholung des Anheizens einen kleineren Umwandlungseffekt, als das erste Mal, und auch nach Tagen ist die Hochtemperaturmodifikation noch nicht völlig wieder in Millerit umgewandelt (Tabelle 4, Nr. 75 und 77). Zweifellos ist aber die Tatsache der Enantiotropie an sich.

Die Rückumwandlung der Hochtemperaturmodifikation in Millerit unterliegt starken Verzögerungen durch Anwesenheit von Fremdstoffen. Als „Fremdstoff“ gilt hier vor allem überschüssiger Schwefel. So war zunächst auffällig, daß unser Millerit II auf den Abkühlungskurven keine Spur einer Rückumwandlung erkennen ließ, und daß sich auch in 8 Tagen nur sehr wenig Millerit zurückbildete. Aber dieser Millerit,  $\text{NiS}_{1,03}$ , enthielt 0,03 Gramm-Atome S über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus, und es zeigte sich, daß die glatte Reversibilität beim Millerit I durch Schwefelzusatz (verwendet wurden 3,7 g Millerit I im Gemisch mit 0,5 g  $\text{NiS}_{1,98}$  entsprechend der Bruttoformel des Gemisches:  $\text{NiS}_{1,11}$ ) verhindert wird. Diese Beständigkeit der hexagonalen Form von NiS-Schwefelgemischen bestätigte sich bei den weiteren systematischen Versuchen (vgl. § 4) immer wieder und steht ja auch im Einklang mit dem Befunde VOIGTS, der in den Abbaupräparaten röntgenographisch von der Millerit-Form überhaupt nichts entdecken konnte. Auffällig war die Hemmung der Rückumwandlung durch einen an sich indifferenten Fremdstoff, Quarzmehl. Man kam auf diesen Versuch, weil der stark gangarthaltige Millerit III beim Rückumwandlungsversuch ebenfalls versagt hatte; in der Tat blieb die Rückumwandlung von Millerit I aus, als man 2 g des Minerals mit 0,5 g Quarzmehl gemischt verwendete.

§ 2. Die Umwandlung präparativ hergestellten Nickelsulfids,  $\text{NiS}_{1,00}$  (vgl. über das Präparat Tabelle 2, über die Umwandlung selbst Tabelle 4, Nr. 61), erfolgte bei etwas über  $400^{\circ}$  — eine solche

Tabelle 4

Nr.	Präparat und Behandlung	g Subst.	Umwand- lungspunkt in °	cal/g geschätzt	
				Umwand- lungswärme	Rück- umwand- lungswärme
74	Millerit I	2,9	395	7	4
75	Unmittelbare Wiederholung von Versuch 74	2,9	395	5	3
77	Wiederholung von Ver- such 75 nach 3 Tagen	4,3	397	6	2
61	Synthetisches $\text{NiS}_{\text{L00}}$	4,0	403	3,5	—
62	Unmittelbare Wiederholung von Nr. 61	4,0	392	0,04	—
96	Wiederholung von Nr. 61; 18 Tage bei 300° getempert	4,0	397	5,5	—

Überschreitung kam auch sonst gelegentlich vor —, aber auf der Abkühlungskurve zeigte sich kein Wärmeeffekt. Daß indessen auch hier kein Ausbleiben, sondern nur eine Verzögerung vorlag, ergaben Dauerversuche. Zwar war eine unmittelbare Wiederholung des Anheizens von nur sehr geringfügigem Erfolg (Tabelle 4, Versuch 62 im Vergleich mit Versuch 61); ein 18tägiges Tempern bei 300° hatte das Präparat aber weitgehend in Millerit verwandelt, wie der Wärmeeffekt (5,5 cal, Nr. 96) erweist. Diese Wärmeentwicklung übertrifft die am synthetischen Ausgangsmaterial beobachtete (3,5 cal) und nähert sich schon einigermaßen den Werten bei dem natürlichen Millerit I (7 cal). Hiernach zu urteilen, war das verwendete synthetische, bei 400° getrocknete Nickelsulfid ein Gemisch beider Formarten mit starkem Überwiegen der Hochtemperaturmodifikation (vgl. Kap. II, § 3 Röntgenbilder).

Bei Zimmertemperatur vollzog sich die Milleritbildung aus der Hochtemperaturform langsam; sie wurde (vgl. Fig. 5, Versuch Nr. 44 und Nr. 115) in einem Versuche über 5 Tage, in einem zweiten über 3 Wochen und in einem dritten über 2½ Jahre verfolgt. Außer dem wachsenden Wärmeeffekte im Umwandlungspunkte (Wärmeverbrauch) zeigte sich in einem Temperaturgebiete um etwa 300° ein zweiter, sehr charakteristischer Effekt, der eine Wärmelieferung anzeigt. Dieser Effekt ist bei dem 2½ Jahre alten Präparat am deutlichsten. Es liegt nahe anzunehmen, daß es sich hier um eine Rekristallisationswärme des Millerits handelt. Denn offenbar ist der bei niedriger Temperatur aus der Hochtemperaturform allmählich zurück-



gebildete Millerit sehr feinteilig und das Temperaturgebiet des Wärmeeffektes liegt ungefähr da, wo man eine Rekristallisation nach der bekannten TAMMANN'schen Regel erwarten müßte, nämlich bei einem Drittel der Schmelztemperatur ( $\sim 800^\circ/3 \sim 270^\circ$ ). Der besagte Effekt auf der Anheizkurve fehlt, wenn sich Millerit aus der Hochtemperaturform bei höheren Temperaturen spontan auf der Abkühlungskurve oder durch Tempern bildet.

Von einem synthetischen Nickelsulfid, das nach der Fällung aus ammoniakalischer Lösung bei  $300^\circ$ , also unterhalb der Umwandlungstemperatur getrocknet war, erwarteten wir, es sollte im wesentlichen Millerit sein. Das war aber keineswegs so; der Wärmeeffekt auf der Anheizkurve war ganz geringfügig; es lag also in dem gefällten Präparat die in diesem Temperaturgebiete an sich unbeständige Formart vor. Dieses Beispiel der bekannten Stufenregel steht im Einklange mit der zitierten Erfahrung von LEVI und BARONI, die aus essigsaurer Lösung hexagonales Nickelsulfid erhalten haben.

Die Darstellung der beiden Modifikationen auf präparativem Wege ist nach diesen Erfahrungen vorgegeben. Einen „künstlichen Millerit“ erhält man am besten durch langes Tempern eines gefällten und getrockneten Mischpräparates bei  $300^\circ$ ; die hexagonale Hochtemperaturform durch Tempern eines durch Fällung oder durch Entschwefeln von Nickeldisulfid erhaltenen Präparates bei Temperaturen von etwa  $700^\circ$  und Abschrecken. Die physikalische Reinheit eines solchen abgeschreckten Präparates ist natürlich nicht ohne weiteres zu garantieren. Eine SALADIN-Aufnahme läßt unter Umständen in noch empfindlicherer Weise darin Milleritanteile erkennen, als ein Röntgenbild.

§ 3. Eine Auswahl unserer Röntgenaufnahmen (Ni-gefilterte Cu-Strahlung) ist in Fig. 6 gegeben. Die beiden Extreme sind unter Nr. 1 (reiner Millerit-Typ) und Nr. 5 (reiner NiAs-Typ) dargestellt. Unter Nr. 2 ist das Bild eines Nickelsulfids gegeben, das durch 18tägiges Tempern bei  $300^\circ$  weitgehend in Millerit verwandelt war (vgl. Tabelle 4, Nr. 96 der Saladin-Versuche) und nur vereinzelt, durch einen Pfeil angemerkt, noch eine Linie des NiAs-Typs aufweist. Nr. 3 ist das Bild unseres  $\text{NiS}_{1,00}$ -Ausgangsmaterials, das bei  $400^\circ$  getrocknet war und bis zur Verwendung und Aufnahme drei Wochen gelagert hatte; es erweist sich im Einklange mit dem thermischen Befunde überwiegend als Hochtemperaturmodifikation. Beim Erhitzen während der Saladin-aufnahmen ging das Präparat in

die reine Hochtemperaturform über, die beim Abkühlen im Saladinofen erhalten blieb (Nr. 4).

Weitere Röntgenaufnahmen bestätigten den sonstigen thermischen Befund, z. B. die Umkehrbarkeit bzw. Nichtumkehrbarkeit der Millerit-

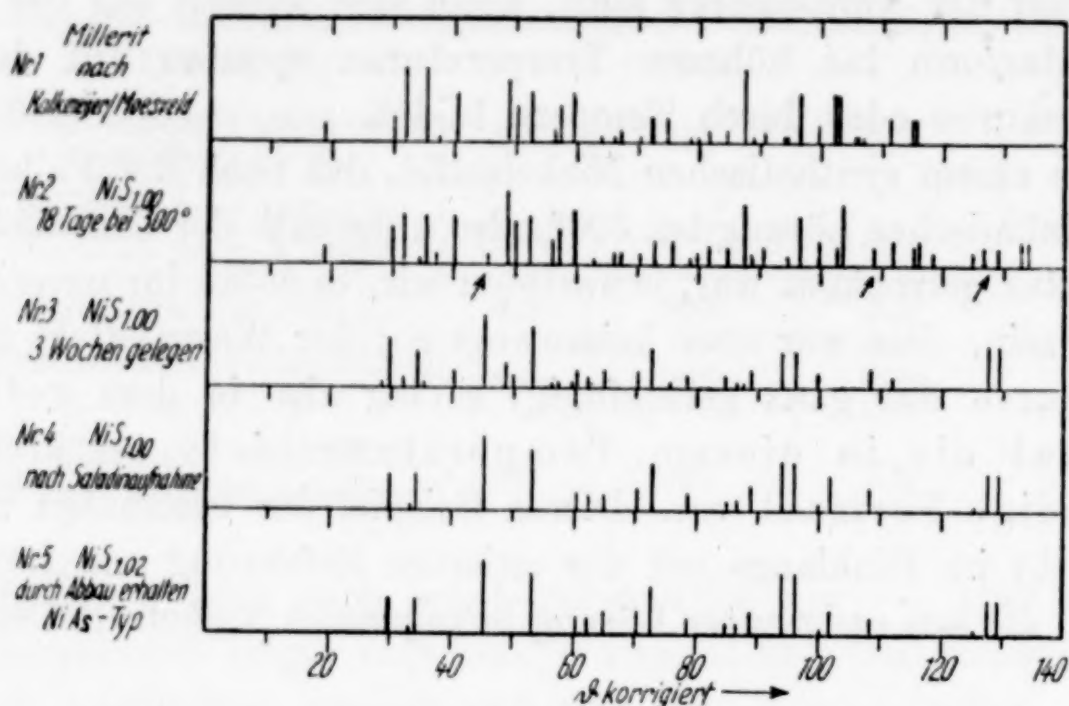


Fig. 6

Umwandlung, die Erhaltung des NiAs-Typs beim Abschrecken einer hochoverhitzten Probe, das Überwiegen des NiAs-Typs in einem gefällten und nur bei 300° getrockneten Präparate.

§ 4. Die Umwandlungserscheinungen in Mischungen aus Nickelmonosulfid und Nickeldisulfid. Nickeldisulfid zeigte zwischen Zimmertemperatur und 600° keine Umwandlung.

a) Mischungen von Nickeldisulfid mit synthetisch hergestelltem Nickelmonosulfid<sup>1)</sup>. Als Ausgangsstoffe dienten  $\text{NiS}_{1.98}$  und  $\text{NiS}_{1.00}$  das nach § 2 viel von der Hochtemperaturform enthielt. Die Saladin-aufnahmen der Mischungen beider Präparate mit den Durchschnittszusammensetzungen zeigt Fig. 7. Da die rückläufigen Kurventeile in keinem Falle etwas Besonderes zeigten, sind sie in der Figur fortgelassen. Zwei Effekte traten auf: erstens die Millerit/Hochtemperaturform-Umwandlung, die mit wachsender Menge an  $\text{NiS}_2$  immer weniger ausgeprägt wird und bei  $\text{NiS}_2$  verschwindet. Die Temperatur dieser Umwandlung verschiebt sich mit wachsender Schwefelkonzentration von etwa 400° bis herunter auf etwa 380°. Dieser Wert wird bei  $\text{NiS}_{1.2}$  erreicht und bleibt weiterhin mit mäßig großen Schwankungen ziemlich der gleiche. Wir führen diese Depression der Umwandlungstemperatur auf die Bildung einer

<sup>1)</sup> Vor dem Mischen wurden die Stoffe zunächst getrennt entgast.



festen Lösung von Schwefel<sup>1)</sup> in der bei der Umwandlung entstehenden hexagonalen Modifikation zurück, wobei also Millerit und die hexagonale Phase  $\text{NiS}_{1,2}$  nebeneinander vorliegen. Bei Steigerung der S-Konzentration durch weiteren  $\text{NiS}_2$ -Zusatz bildet sich das Zweiphasengebiet aus, weil das Lösevermögen der hexagonalen  $\text{NiS}$ -Phase überschritten ist. Ein zweiter Wärmeverbrauch zwischen 400 und 450° ist bei mittleren Konzentrationen vorhanden. Wir betrachten ihn als einen Löseffekt. Das ursprüngliche  $\text{NiS}$ -Präparat enthielt, wie betont, bereits reichlich von der Hochtemperaturform; dieser Anteil bleibt bei der eben erwähnten Schwefelsättigung im Milleritumwandlungspunkte einstweilen unverändert und sättigt sich erst in einem höheren Temperaturgebiete bis zur Schwefelgrenze der hexagonalen Phase. Im Gebiete kleiner Schwefelkonzentrationen ist dieser Effekt gering, weil es an dem zu lösenden Stoff (Schwefel) mangelt, im Gebiete höherer Schwefelkonzentrationen fehlt es an Lösungsmittel, weil  $\text{NiS}_2$  überwiegt. Mit dieser hinsichtlich des zweiten Wärmeeffektes vielleicht nicht ganz endgültigen Auffassung stehen die Beobachtungen in Einklang, die wir

b) an Mischungen von Nickeldisulfid mit natürlichem Millerit machten. Hier ist der  $\text{NiS}$ -Partner physikalisch einheitlich trigonal. In dem Saladinbild Fig. 8 fällt der zweite Effekt, den wir soeben auf eine schon vorhandene hexagonale Komponente zurückführten, fort. Der Umwandlungsvorgang und der Lösevorgang äußern sich einheitlich; das in Umwandlung begriffene Gitter ist zur größt-

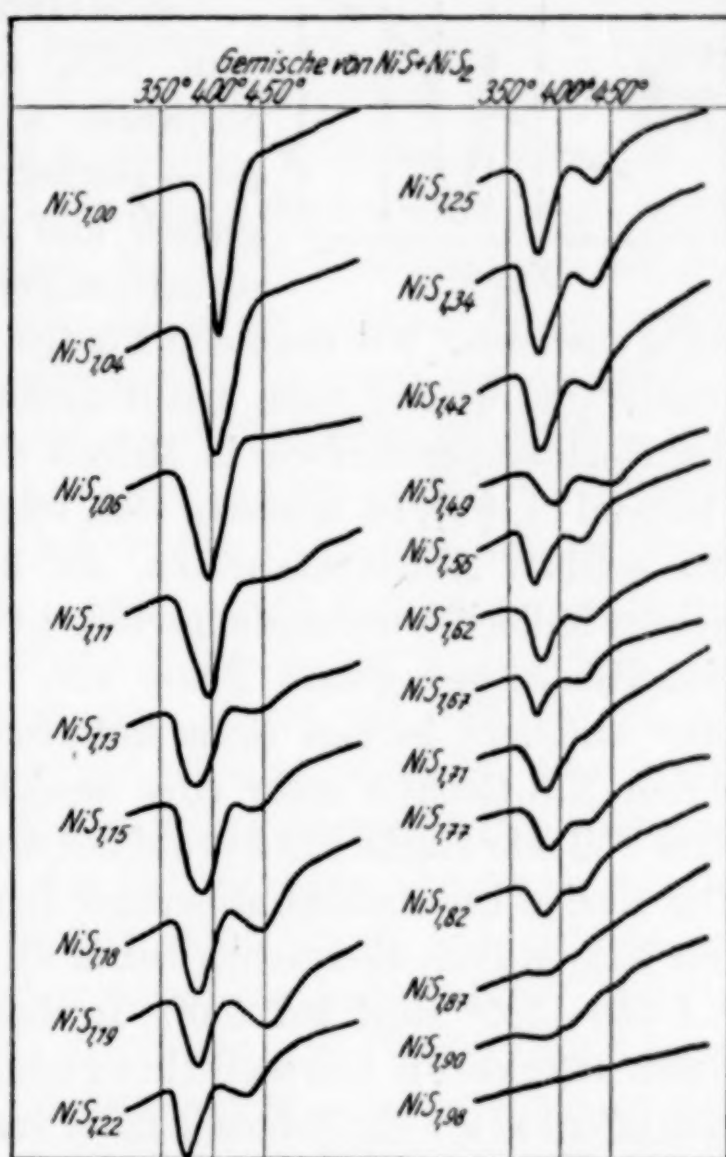


Fig. 7

<sup>1)</sup> Über den Charakter dieser „festen Lösung“ als Subtraktionsmischkristall vgl. dieses Kapitel, § 6.

möglichen Aufnahme von Fremdstoff besonders befähigt. Die Depression der Umwandlungstemperatur ist bei der für Fig. 8 gewählten Konzentration  $\text{NiS}_{1,24}$  dieselbe, wie die maximale Depression bei den

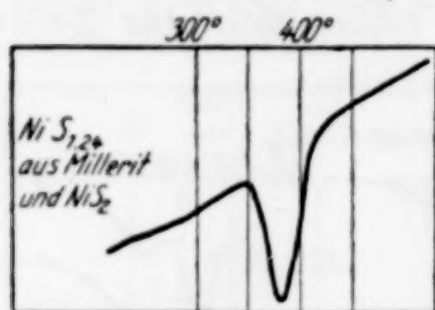


Fig. 8

Versuchen unter a).

c) Mischungen, die durch Abbau von  $\text{NiS}_2$  erzeugt waren. Die Abbaupräparate wurden auf Grund der Voigt'schen Isothermen bei  $690^\circ$  im Tensimeter hergestellt und gut durchmischt, weil sie in verschiedenen Schichten zunächst etwas ungleich-

teilig ausfielen. Wie nach den Röntgenaufnahmen der Isothermenpräparate (Fig. 4) und nach den Hemmungen, die die Rückumwandlung der Hochtemperaturform in Millerit durch Schwefelüberschuß erfährt (Kapitel II, § 1), zu erwarten war, zeigten die Saladinaufnahmen auch bei solchen Abbaupräparaten, die 3 Monate lang gelagert hatten, keinen Millerit-Umwandlungseffekt; es lag offenbar neben  $\text{NiS}_2$  eine einheitliche hexagonale Phase vor. Durch 18tägiges Tempern bei  $300^\circ$  entstand in den sechs untersuchten Präparaten entsprechend ihrem  $\text{NiS}$ -Gehalte mehr oder weniger deutlich Millerit, was durch zum Teil sehr starke Effekte auf der Anheizungskurve angezeigt wurde. Der einzige Unterschied gegenüber den in § 4b) beschriebenen Kurven mit  $\text{NiS}_2$ -Millerit-Gemischen betraf die Lage des Umwandlungspunktes bei  $350\text{--}360^\circ$  statt bei  $380^\circ$ . In dem hier vorliegenden Falle einer noch stärkeren Umwandlungspunkts-Depression handelt es sich offenbar um ein Nebeneinander von Millerit und einer mit Schwefel über die Konzentration  $\text{NiS}_{1,2}$  hinaus gesättigten hexagonalen Phase, wie sie primär bei der hohen Temperatur des  $\text{NiS}_2$ -Abbaues zu entstehen vermag. Diese hexagonale Phase wäre somit unterhalb des Umwandlungspunktes in doppelter Weise instabil: erstens, weil sie mehr Schwefel enthält, als die im Umwandlungspunkte gesättigte hexagonale Phase, und zweitens, weil sie sich im Temperaturbereiche der stabilen Existenz des Millerits befindet.

Röntgenographisch wurden unter den Mischversuchen einige Präparate aus Millerit und  $\text{NiS}_2$  und einige Abbaupräparate vor und nach den Saladinaufnahmen bzw. dem Tempern kontrolliert.

§ 5. Ausgangspunkt für die Fragestellung des Kapitels II war der Röntgenbefund an den Abbaupräparaten nach Voigt, der auf ein Zweiphasensystem innerhalb weiter Konzentrationsbereiche schließen ließ, und der tensimetrische Befund, der auf eine Mischbarkeit fast über das gesamte Gebiet deutete. Das Bild, das die Unter-



suchung des festen Zustandes der Nickelsulfide ergab, ist nunmehr etwa das folgende: als absolut stabiles System für Zimmertemperatur gilt für Nickelsulfidmischungen das Nebeneinander von trigonalem NiS (Millerit) und NiS<sub>2</sub> (Pyrit-Typ). Millerit wandelt sich enantiotrop bei 396° in eine hexagonale Hochtemperaturform um. Die Reversibilität wird durch Fremdstoffe, besonders durch Schwefel gehemmt. Die hexagonale Phase vermag sich beim Umwandlungspunkt bis zum Formelgehalt NiS<sub>1,2</sub> mit Schwefel zu sättigen, wobei eine Depression der Umwandlungstemperatur eintritt; an Sondererscheinungen war hier ein Rekristallisationseffekt an langsam bei tiefen Temperaturen zurückgebildetem Millerit und ein zweiter Effekt (vermutlich Lösungseffekt in der hexagonalen Phase oberhalb der Umwandlungstemperatur) wahrzunehmen. Das beim Abkühlen von NiS/NiS<sub>2</sub>-Mischungen oder von Abbauprodukten des NiS<sub>2</sub> gebildete System enthält bei Zimmertemperatur oberhalb NiS<sub>1,2</sub> also die Pyritphase NiS<sub>2</sub> und den gesättigten hexagonalen Mischkristall NiS<sub>1,2</sub>, letzteren in instabilem Zustande. Bei einem Schwefelgehalte unterhalb NiS<sub>1,2</sub> ist das System einphasig instabil. Bei höheren Temperaturen nimmt die Löslichkeit von Schwefel in der Hochtemperaturform offenbar stark zu, womit sich der Verlauf der Tensionskurven deuten ließe. Gegenüber den Systemen der Eisen- und Kobaltsulfide ist das Nickelsystem, abgesehen von der soeben erwähnten besonders starken Mischbarkeit im Gebiete der Abbautemperaturen, unterschieden durch das Auftreten des Millerits und damit durch die Instabilität der Phase vom NiAs-Typ bei tiefen Temperaturen. Weitgehende Übereinstimmung liegt vor hinsichtlich des Auftretens des Zweiphasengebietes und der gesättigten Mischkristalle vom Magnetkies-Typ. Über die Natur dieser Phase in der Nickelreihe erbrachte eine Auswertung der vorliegenden Röntgenbilder schließlich noch eine willkommene Aufklärung in vollkommener Analogie zu den Verhältnissen beim Eisensulfid:

§ 6. Über die Mischkristallnatur der hexagonalen Phase mit der Grenzkonzentration NiS<sub>1,2</sub>; (FRIEDRICH WEIBKE). Es wurde ein Debyebild (Cu<sub>K</sub>-Strahlung, Ni-Filter) von einem physikalisch möglichst einheitlichen, hexagonalen Nickelsulfid, NiS<sub>1,03</sub>, wie es durch Umwandlung von Millerit II bei der Saladinaufnahme entstanden war, ausgewertet. Die Auswertung wurde kontrolliert an Aufnahmen eines synthetischen NiS<sub>1,00</sub> und der durch Abbau erhaltenen Präparate NiS<sub>1,02</sub> und NiS<sub>1,00</sub>. Desgleichen wurde das Debyebild der hexagonalen Mischkristallphase, NiS<sub>1,19</sub> ausgewertet, die durch Abschrecken eines Abbaupräparates von 530°

auf Zimmertemperatur erhalten war. Dieses Bild zeigte, wie bereits bemerkt, eine merkliche Verschiebung der Linien nach größeren Ablenkungswinkeln. Zur Kontrolle dieser Auswertung verwendete man  $\text{NiS}_{1,42}$  und  $\text{NiS}_{1,84}$ , d. h. Präparate, die neben der hexagonalen Phase viel  $\text{NiS}_2$  von Pyritstruktur enthalten. Auch  $\text{NiS}_{1,19}$  läßt schon spurenweise Pyritlinien entdecken; die Sättigungsgrenze des Mischkristalles ist bei diesem Präparat somit sicher erreicht bzw. schon ein wenig überschritten; indessen liegt kein Grund vor, die abgerundete Grenzformulierung  $\text{NiS}_{1,2}$  zu korrigieren.

Tabelle 5  
Auswertung der Röntgenaufnahmen

$h\ k\ l$	$\text{NiS}_{1,03}$ , hexagonal			$\text{NiS}_{1,19}$ , hexagonal		
	$\vartheta$ ber.	$\vartheta$ beob.	J gesch.	$\vartheta$ ber.	$\vartheta$ beob.	J gesch.
100	30,0	29,9	m	30,1	30,0	m
002	33,5	33,2	sss	33,8	33,5	sss
101	34,4	34,2	m-s	34,6	34,4	m
102	45,6	45,4	stst	45,9	45,8	stst
110	53,2	53,2	st	53,5	53,4	st
103	60,5	60,4	s	61,0	60,9	s
200	62,3	62,3	s	62,6	62,6	ss
201	65,0	64,8	s	65,3	—	—
004	70,4	70,3	s	71,0	70,9	s
202	72,6	72,6	st-m	73,1	73,1	m
104	78,4	78,4	s	79,0	79,0	s
203	84,8	84,7	ss	85,4	85,5	sss
210	86,4	86,4	ss	86,9	86,9	sss
211	88,8	88,8	m	89,3	89,4	m
114	93,8	93,7	m-st	94,6	94,6	m-st
212	95,9	96,0	m-st	96,6	96,7	m-st
105	99,9	99,8	ss	100,9	100,5	s
204	101,5	101,7	m-s	102,4	102,5	m-s
300	101,8			102,5		
213	108,1	108,2	s	109,0	109,0	m-s
205	125,0	125,3	sss	126,4	126,4	sss
303	125,4			126,5		
214	127,0	127,2	m	128,3	128,4	s
106 $\alpha_1$	128,7	128,9	m	130,5	130,7	s
$\alpha_2$	129,3	129,4	ss	131,1		
310	137,8	138,0	ss	139,1	—	—
311 $\alpha_1$	140,9	141,0	m	142,6	142,6	m
$\alpha_2$	141,8	142,0	s	143,4	143,3	s
304 $\alpha_1$	149,8	149,9	m-st	152,4	152,3	m
$\alpha_2$	151,4	151,3	s	153,6	153,5	s
312 $\alpha_1$	154,2	154,3	st	157,0	156,9	st
$\alpha_2$	155,7	155,8	m	158,4	158,5	m

In Tabelle 5 ist, wie üblich  $\vartheta$  beob. mit den  $\vartheta$ -Werten verglichen, die aus den ausgemittelten Gitterkonstanten folgen; wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. Den Vergleich der Gitterkonstanten gibt die nachstehende Zusammenstellung:



	(1)	(2)	(3)
	Hier gefunden		NiS hexag. nach ALSÉN <sup>1)</sup> bzw. LEVI und BARONI <sup>2)</sup>
	NiS <sub>1,03</sub>	NiS <sub>1,19</sub> hexag. Phase	
<i>a</i>	3,43 <sub>5</sub> ± 0,005 Å	3,419 ± 0,005 Å	3,42 Å
<i>c</i>	5,34 ± 0,01 Å	5,30 ± 0,01 Å	5,30 Å
<i>c/a</i>	1,555	1,550	1,55
<i>MV<sub>R</sub></i>	16,5	16,2 <sub>5</sub>	16,2

Das aus den neuen Gitterkonstanten berechnete Molekularvolumen 16,5 vom hexagonalen Nickelsulfid stimmt innerhalb der bekannten Fehlergrenzen mit den pyknometrisch bestimmten 16,8 (VOIGT), es ist aber wesentlich größer als der röntgenographische Literaturwert 16,2. Dagegen decken sich das röntgenographische Molekularvolumen und die Gitterkonstanten unserer schwefelreicheren hexagonalen Phase mit den Literaturwerten: Werte aus Spalte (1) > Werte aus Spalte (2); Werte aus Spalte (2)  $\cong$  Werte aus Spalte (3). Aus dem Befunde an unseren Präparaten, wonach durch Erhöhung der Schwefelkonzentration innerhalb des hexagonalen Nickelmonosulfidgitters eine Kontraktion bedingt wird, ist zu schließen, daß in der hexagonalen Phase ein Subtraktions-Mischkristall im Sinne GUNNAR HÄGG's<sup>3)</sup> vorliegt. Bei Einlagerung von Schwefel in NiS oder Substitution von Ni durch S müßte eine Weitung eintreten. Die Formulierung unserer hexagonalen Phase NiS<sub>1,2</sub> wäre somit sinngemäßer Ni<sub>0,83</sub>S zu schreiben. Die Angelegenheit liegt offenbar vollkommen so, wie es in Fig. 1 der Arbeit von G. HÄGG und I. SUCKSDORFF graphisch durch die Zuordnung von Zusammensetzung und Volumen der Grundzelle von Eisensulfid dargestellt ist. Die Analogie der hexagonalen Formart des Nickelsulfids mit dem Troilit bzw. Magnetkies wird damit sehr vollkommen<sup>4)</sup>. Die bisherigen Literaturwerte für die Gitterkonstanten vom Nickelsulfid betreffen offenbar nicht diesen Stoff selbst, sondern den Mischkristall der Grenzzusammensetzung [Übereinstimmung der Werte aus Spalte (2) und (3)]; Analysen sind in den uns zugänglichen Veröffentlichungen der zitierten Autoren nicht mitgeteilt; aber die von ihnen gewählten Darstellungsverfahren machen es nicht unwahrscheinlich, daß die Präparate einen Schwefelüberschuß enthielten.

<sup>1)</sup> N. ALSÉN, Strukturbericht.

<sup>2)</sup> G. R. LEVI u. A. BARONI, Z. Kristallogr. **92** (1935), 210.

<sup>3)</sup> GUNNAR HÄGG u. INGRID SUCKSDORFF, Z. phys. Chem. (B) **22** (1933), 444.

<sup>4)</sup> Abgesehen davon, daß Überstrukturen im NiS-System nicht beobachtet wurden.

Die Grenzzusammensetzung der hexagonalen Phase  $\text{NiS}_{1,2}$  bezieht sich auf das Temperaturgebiet der Umwandlung bei  $400^\circ$ . In § 4c war von einer offenbar schwefelreicheren hexagonalen Phase berichtet, die durch Abbau von Nickeldisulfid bei höherer Temperatur erhalten war. Es wäre zu erwarten, daß die Linien auf den Bildern dieser Präparate noch stärker verschoben sind, als die Linien des  $\text{NiS}_{1,2}$ . Das ist auch der Fall, aber für eine Auswertung waren die Bilder kaum geeignet.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1936.



## Zur Kenntnis des Rhodiumchlorids $\text{RhCl}_3$

Von JULIUS MEYER und MARGARETE KAWCZYK

Im Verlauf einer Untersuchung über komplexe Rhodiumsalze zeigten sich bei den Abkömmlingen des Rhodiumtrichlorids verwinkelte Verhältnisse, die von denen der komplexen Halogensalze anderer dreiwertiger Metalle merklich abwichen. Dadurch wurden wir veranlaßt, das Verhalten des Rhodiumtrichlorids für sich allein in seinen wäßrigen Lösungen zu untersuchen. Schon vor einigen Jahren hatten F. KRAUSS und H. UMBACH<sup>1)</sup> festgestellt, daß das Rhodiumsulfat in einer gelben und in einer roten Form auftritt, die in bezug auf Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen und in ihrem chemischen Verhalten gewissen Chromisulfaten an die Seite zu stellen sind. Es hat sich gezeigt, daß auch beim Rhodiumtrichlorid entsprechende Formen auftreten können.

Das untersuchte Rhodiumtrichlorid war von Heraeus in Hanau geliefert worden, besaß dunkelbraunrote Farbe, amorphe, glasige Struktur, muscheligen Bruch und hatte, wie unsere mikroanalytische Bestimmung<sup>2)</sup> zeigte, die Zusammensetzung  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Im Wasser löste sich das Salz leicht und mit braunroter Farbe auf, die sich auch bei längerem Stehen nicht veränderte. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade und beim Einengen im Exsikkator bei Zimmertemperatur wurde das ursprüngliche braunrote, glasige Produkt zurückgewonnen. Aus dieser braunroten Lösung wird durch Silbernitrat keine merkliche Menge von Chlorsilber ausgefällt. Es tritt nur eine geringe Trübung ein. Auch bei der potentiometrischen Chlortitration mit dem Zwillingsröhrenvoltmeter nach HILTNER<sup>3)</sup> zeigte sich eindeutig, daß keine Chlorionen vorhanden waren. Demnach ist das Chlor in dem braunroten Rhodiumtrichlorid und in seinen frischen braunroten Lösungen in nichtionisierbarer Form vorhanden.

<sup>1)</sup> F. KRAUSS u. H. UMBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. 180, 411; 182 (1929), 42.

<sup>2)</sup> JULIUS MEYER u. K. HOEHNE, Mikrochemie 19 (1935), 64.

<sup>3)</sup> W. HILTNER, Ausführung potentiometrischer Analysen. Berlin 1935, S. 93.

Erhitzt man jedoch die verdünnten braunroten Lösungen bis fast zum Sieden, so geht die braunrote Farbe plötzlich in ein helleres Gelb über. Die Geschwindigkeit des Farbumschlages nimmt mit sinkender Temperatur rasch ab und ist bei Zimmertemperatur verschwindend klein, so daß sich die braunroten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange unverändert halten. Konzentrierte Rhodiumchloridlösungen ändern ihre schwarzbraune Farbe selbst auf dem Wasserbade nicht, so daß sie wohl nur einen Teil des gelösten braunroten Chlorids in die gelbe Form umwandeln. Mit steigender Konzentration scheint sich das Gleichgewicht zugunsten der braunroten Form zu verschieben.

In der gelben Lösung läßt sich das Chlor durch Silbernitrat sofort und vollständig als Silberchlorid ausfällen, so daß es demnach in ionisierbarer Form vorliegt.

Unsere Versuche, das gelbe Rhodiumtrichlorid in fester Form zu isolieren, hatten bisher kein Ergebnis. Beim Konzentrieren ging die Farbe der Lösungen wieder nach Braunrot zurück. Beim Eindampfen blieb das braunrote nicht-ionisierbare Rhodiumchlorid übrig. Beim Eintropfen von gelben  $\text{RhCl}_3$ -Lösungen in absolutem Alkohol trat keine Fällung ein, sondern es bildete sich eine rein gelbe klare Lösung.

Um einen etwas besseren Einblick in diese Verhältnisse zu erhalten, haben wir die Leitfähigkeiten der gelben und braunen Rhodiumchloridlösungen allein und in Gemischen mit anderen Chloriden gemessen. Die Messungen erfolgten in der üblichen Weise mittels der Kohlrauschapparatur mit Wechselstrom und Telefon.

Zwei frisch bereitete braunrote Rhodiumchloridlösungen ergaben bei Zimmertemperatur folgende Werte der Äquivalentleitfähigkeit.

Tabelle 1

$n$	$\lambda$	$n$	$\lambda$
0,0536	28,12	0,00402	54,40
0,0402	35,17	0,00280	64,63
0,0134	39,27	0,000402	70,60

Das Leitvermögen der braunroten Lösung ist demnach erheblich geringer als z. B. das des KCl, das bei  $n = 0,01$   $\lambda = 122,43$ , bei  $n = 0,001$   $\lambda = 136$  beträgt. Da Chlorionen nur in verschwindend kleinen Mengen vorhanden sind, so muß das Leitvermögen auf andere Ionen zurückgeführt werden, die vielleicht nach den Gleichungen



$\text{Rh}[\text{RhCl}_6] = \text{Rh}''' + [\text{RhCl}_6]'''$  oder  $\text{H}_3\left[\text{Rh}\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{HO})_3 \end{smallmatrix}\right] = 3\text{H}^+ + \left[\text{Rh}\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ (\text{HO})_3 \end{smallmatrix}\right]'''$   
entstehen.

Erheblich größer als das Leitvermögen dieser braunen ist das der gelben Rhodiumchloridlösungen, die durch kurzes Erhitzen der braunen Lösungen erhalten wurden. Das Äquivalentleitvermögen bei Zimmertemperatur war folgendes:

Tabelle 2

$n$	$\lambda$
0,01005	87,6
0,00402	120,2
0,00201	129,8

Das Leitvermögen ist also auf mehr als das Doppelte gestiegen und entspricht dem gleichkonzentrierter Lösungen des grau violetten Chromichlorids. Nach WERNER und GUBSER<sup>1)</sup> beträgt das Äquivalentleitvermögen einer derartigen 0,004 n-Lösung 119, das einer 0,002 n-Lösung 139. Zweifellos ist die Erhöhung des Leitvermögens der gelben Rhodiumchloridlösung auf das Auftreten von Chlorionen zurückzuführen.

Wie F. KRAUSS gezeigt hatte, entspricht das gelbe Rhodiumsulfat dem violetten Chromisulfat  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ , während das rote Rhodiumsulfat dem grünen amorphen Chromisulfat  $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$  an die Seite zu stellen ist. Ganz entsprechend dürfte das gelbe Rhodiumchlorid dem grau violetten Chromichlorid  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , das braunrote Rhodiumchlorid aber einem noch nicht bekannten Chromichlorid  $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  an die Seite zu stellen sein, von dem das Alkoholat  $[\text{CrCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]$  als rotes wohl definiertes Salz bekannt ist. Die Zwischenglieder zwischen diesen beiden Rhodiumchloriden, die den bekannten grünen Chromichloriden  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechen würden, haben wir bisher nicht auffinden können.

Zur Sicherstellung dieser Ergebnisse haben wir auch noch die Leitfähigkeit des gelben und braunroten Rhodiumchlorids in wäßrigen Lösungen mit anderen Chloriden untersucht. Wir stellten zuerst Lösungen her, die auf ein Molekül  $\text{RhCl}_3$  drei Moleküle  $\text{KCl}$  enthielten. Bei den kalt hergestellten braunroten Lösungen war die Gesamtleitfähigkeit nur wenig größer als die der entsprechenden Kalium-

<sup>1)</sup> A. WERNER u. A. GUBSER, Berl. Ber. 34 (1901), 1579. Vgl. auch N. BJERRUM, Z. phys. Chem. 59 (1907), 336.

chloridlösung, so daß das braunrote Rhodiumchlorid auch hier nur verschwindend wenig ionisiert ist. Demnach lag das Rhodiumchlorid auch hier in der komplexen Form  $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  vor, und bildet mit dem Kaliumchlorid keine Verbindung. Erhitzt man diese Lösungen einige Zeit bis zum Siedepunkte, so geht die Farbe in Hellgelb über und die Leitfähigkeit steigt merklich an. Sie setzt sich dann angenähert additiv zusammen aus der Leitfähigkeit der Kaliumchloridlösung und der des gelben Salzes  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Auch hier ist in den verdünnten Lösungen von der Bildung eines komplexen Salzes z. B.  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  nichts zu bemerken.

Ganz entsprechende Ergebnisse wurden auch bei der Untersuchung der Leitfähigkeiten von Lösungen von Rhodiumchlorid in verdünnter Salzsäure erhalten, bei denen auf 1 Molekül  $\text{RhCl}_3$  3 Moleküle  $\text{HCl}$  genommen wurden. Auch hier ist die Leitfähigkeit sowohl der braunroten als auch der gelben salzsauren Rhodiumchloridlösung angenähert gleich der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten.

Mehrere Versuche, Rhodiumbromid aus wäßriger Lösung durch Abdampfen des Chlorids mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Der beim Eindampfen zurückbleibende, braunrote, glänzende Salzrückstand enthielt stets noch Wasser und überschüssigen Bromwasserstoff.

Hingegen konnten wir aus Rhodiumhydroxyd und Selensäure 2 Rhodiumselenate gewinnen, von denen das eine hellgelb, das andere braunrot war, und die in ihrem Verhalten den beiden von KRAUSS und UMBACH aufgefundenen Sulfaten entsprechen.

#### Zusammenfassung

1. Rhodiumchlorid tritt in einer gelben ionisierbaren und in einer braunen, nicht-ionisierbaren Form auf.
2. Auch Rhodiumselenat kann in zwei Formen erhalten werden, die den gelben und rotbraunen Rhodiumsulfaten entsprechen.

**Breslau,** Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1936.



### Tabelle der stabilen Isotope für 1936

(Kursiv geschriebene Zahlen geben nur angenäherte oder indirekte Messungen; eingeklammerte Werte sind zweifelhaft. Die Buchstaben a, b, c usw. bezeichnen die Reihenfolge der Häufigkeit.)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)
H	1	1	99,98	Si	14	28	89,6
D		2	0,02			29	6,2
T		3	(7 x 10 <sup>-8</sup> )			30	4,2
He	2	4	100	P	15	31	100
Li	3	6	7,9	S	16	32	96
		7	92,1			33	1
Be	4	(8)	(0,05)			34	3
		9	99,95	Cl	17	35	76
B	5	10	20			37	24
		11	80	A	18	36	0,33
C	6	12	99,3			38	0,05
		13	0,7			40	99,62
N	7	14	99,62	K	19	39	93,4
		15	0,38			40	0,01
O	8	16	99,76			41	6,6
		17	0,04	Ca	20	40	96,76
		18	0,20			42	0,77
F	9	19	100			43	0,17
Ne	10	20	90,00			44	2,30
		21	0,27	Sc	21	45	100
		22	9,73	Ti	22	46	8,5
Na	11	23	100			47	7,8
Mg	12	24	77,4			48	71,3
		25	11,5			49	5,5
		26	11,1			50	6,9
Al	13	27	100	V	23	51	100
				Cr	24	50	4,9
						52	81,6
						53	10,4
						54	3,1

Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl M	Häufigkeit (in %)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)
Mn	25	55	100	Sr	38	86	10,0
Fe	26	54	6,5			87	6,6
		56	90,2			88	83,4
		57	2,8				
		58	0,5	Y	39	89	100
Co	27	59	100	Zr	40	90	48
						91	11,5
Ni	28	58	68,1			92	22
		60	27,2			94	17
		(61)	(1,7)			96	1,5
		62	3,8	Nb	41	93	100
Cu	29	64	0,9				
		63	68	Mo	42	92	14,2
		65	32			94	10,0
Zn	30	64	50,4			95	15,5
		66	27,2			96	17,8
		67	4,2			97	9,6
		68	17,8			98	23,0
		70	0,4			100	9,8
Ga	31	69	61,5	Ru	44	96	5
		71	38,5			(98)	
Ge	32	70	21,2			99	12
		72	27,3			100	14
		73	7,9			101	22
		74	37,1			102	30
		76	6,5			104	17
As	33	75	100	Rh	45	103	100
				Pd	46	102	c
Se	34	74	0,9			104	a
		76	9,5			105	a
		77	8,3			106	a
		78	24,0			108	a
		80	48,0	Ag	47	107	52,5
		82	9,3			109	47,5
Br	35	79	50	Cd	48	106	1,5
		81	50			108	1,0
Kr	36	78	0,42			110	15,6
		80	2,45			111	15,2
		82	11,79			112	22,0
		83	11,79			113	14,7
		84	56,85			114	24,0
		86	16,70			116	6,0
Rb	37	85	72	In	49	113	4,5
		87	28			115	95,5



Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit in (‰)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in ‰)
Sn	50	112	1,1	Sm	62	144	3
		114	0,8			147	17
		115	0,4			148	14
		116	15,5			149	15
		117	9,1			150	5
		118	22,5			152	26
		119	9,8			154	20
		120	28,5	Eu	63	151	50,6
		122	5,5			153	49,4
Sb	51	121	56	Gd	64	155	21
		123	44			156	23
Te	52	122	2,9			157	17
		123	1,6			158	23
		124	4,5			160	16
		125	6,0	Tb	65	159	100
		126	19,0			161	22
		128	32,8	Dy	66	162	25
		130	33,1			163	25
J	53	127	100			164	28
Xe	54	124	0,08	Ho	67	165	100
		126	0,08				
		128	2,30	Er	68	166	36
		129	27,13			167	24
		130	4,18			168	30
		131	20,67			170	10
		132	26,45	Tm	69	169	100
		134	10,31				
		136	8,79	Yb	70	171	9
Cs	55	133	100			172	24
						173	17
Ba	56	135	5,9			174	38
		136	8,9			176	12
		137	11,1	Cp	71	175	100
		138	74,1				
La	57	139	100	Hf	72	176	5
						177	19
Ce	58	140	89			178	28
		142	11			179	18
Pr	59	141	100			180	30
				Ta	73	181	100
Nd	60	142	36				
		143	11	W	74	182	22,6
		144	30			183	17,3
		145	5			184	30,2
		146	18			186	29,9

Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)	Symbol	Ord- nungs- zahl (Z)	Massen- zahl (M)	Häufigkeit (in %)
Re	75	185 187	38,2 61,8	Hg	80	200 201 202 203 204	23,77 13,67 29,27 0,006 6,85
Os	76	186 187 188 189 190 192	1,0 0,6 13,4 17,4 25,1 42,5	Tl	81	203 205	29,4 70,6
Ir	77	191 193	33 67	Pb	82	(203) 204 (205) 206 207 208 (209) (210)	 1,50  28,3 20,1 50,1
Pt	78	192 194 195 196 198	d b a a c				
Au	79	197	100	Bi	83	209	100
Hg	80	196 (197) 198 199	0,10 (0,01) 9,89 16,45	Th	90	232	(100)
				U	92	235 238	< 1 > 99

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juli 1936.